



**Lina Dulce Magalhães  
de Carvalho**

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE DE ÁGUAS  
POR ICP-AES**



**Lina Dulce Magalhães  
de Carvalho**

**VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE DE ÁGUAS  
POR ICP-AES**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo da Qualidade, realizada sob a orientação científica da Dr<sup>a</sup>. Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Dr. Armando da Costa Duarte, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha família e ao meu namorado pelo seu incansável apoio ...

## **o júri**

presidente

João Batista Pereira de Oliveira,  
Professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Esperanza Fernández Gómez,  
Professora Titular de Química Analítica, Departamento de Química Analítica y Alimentaria,  
Universidade de Vigo, Espanha

Armando da Costa Duarte,  
Professor Catedrático, Departamento de Química, Universidade de Aveiro – co-orientador

Maria Eduarda da Cunha Pereira,  
Professora Auxiliar, Departamento de Química, Universidade de Aveiro - orientadora

## **agradecimentos**

Quero agradecer aos meus supervisores, Professora Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira e ao Professor Doutor Armando da Costa Duarte pela orientação geral do trabalho.

À Professora Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira agradeço em especial pelo seu incansável apoio e sugestões para a elaboração deste trabalho.

À Joana Coimbra, minha amiga e colega de trabalho que teve a paciência e a disponibilidade de me ajudar quando precisei....

## **palavras-chave**

Plasma acoplado à Espectrofotometria de Emissão Atômica, validação de métodos, qualidade de água para consumo humano

## **resumo**

Dada a importância da qualidade da água para a saúde pública, é muito importante que os laboratórios possuam métodos certificados para a respectiva análise e controlo da qualidade da água. Por este facto, o presente trabalho visa avaliar as condições de aplicabilidade do ICP-AES (Plasma Acoplado Indutivamente à Espectrofotometria de Emissão Atômica) à análise de metais em águas utilizados para o consumo Humano. Sendo assim, este trabalho consiste na validação de métodos para a análise de metais em águas para o consumo Humano. No processo de validação foram estudados diversos parâmetros, tais como, quantificação do método de ensaio, precisão, exactidão e cartas de controlo. Os elementos validados no presente trabalho são: Ferro, Manganês, Zinco, Crómio, Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio e Níquel.

Através do presente trabalho de validação, podemos inferir que os elementos que apresentam maior sensibilidade, melhores limites de detecção e quantificação e melhor precisão são o Zinco e o Manganês, apresentando valores da mesma ordem de grandeza. Por outro lado, o elemento mais complicado de validar, ou seja, o elemento que apresenta menor sensibilidade e consequentemente maiores limites de detecção e quantificação é o Potássio. A utilização de cartas de controlo elaboradas no presente trabalho, permitiu observar que o método de análise de águas por ICP-AES está sob controlo estatístico.

**keywords**

Inductively Connected Plasma to the Atomic Emission Spectrofotometric, Validation of methods, water quality for the human consumption

**abstract**

Given the importance of the quality of the water for the public health, it is very important that the laboratories possess certified methods for the respective analysis and control of the quality of the water. For this fact, the present work aims to evaluate the conditions of applicability of the ICP-AES (Inductively Connected Plasma to the Atomic Emission Spectrofotometric) to the metal analysis in waters used for the human consumption. Being thus, this work consists of the validation of methods for the metal analysis in waters for the Human consumption. In the validation process several parameters had been studied, such as, quantification of the assay method, precision, accuracy and letters of control. The elements validated in the present work are: Iron, Manganese, Zinc, Chromium, Calcium, Magnesium, Sodium, Potassium and Nickel.

Through the present work of validation, we can infer that the elements with greater sensitivity, better limits of detection, quantification and better precision are the Zinc and the Manganese, presenting values of the same order of scale. On the other hand, the element more complicated to validate, or either, the element that presents minor sensitivity and bigger limits of detention and quantification is the Potassium. The use of elaborated letters of control in the present work, allowed to observe that the method of water analysis for ICP-AES is under statistical control.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1 Água para consumo humano.....	2
1.2 Legislação sobre qualidade de água para consumo Humano.....	3
1.3 Objectivos do trabalho.....	5
<b>2. BREVES CONCEITOS SOBRE ICP-AES .....</b>	<b>9</b>
2.1 Introdução.....	10
2.2 Componentes principais e funcionamento do ICP-AES.....	11
<b>3. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....</b>	<b>17</b>
3.1. Introdução.....	18
3.2 Validação Indirecta.....	19
3.2.1 Especificidade e Selectividade .....	19
3.2.2 Quantificação do analito .....	20
3.2.2.1 Limite de detecção e limite de quantificação.....	21
3.2.3 Sensibilidade .....	22
3.2.4 Precisão.....	22
3.2.4.1 Repetibilidade, reprodutibilidade e precisão intermédia .....	23
3.2.5 Teste de Recuperação.....	24
3.3 Validação Directa .....	24
3.3.1 Exactidão e tendência.....	24
3.3.2 Cartas de Controlo .....	25
<b>4. METODOLOGIAS E PARÂMETROS INSTRUMENTAIS .....</b>	<b>29</b>
4.1 Lavagem de Material.....	30
4.2 Preparação das soluções padrão.....	30
4.3 Preparação de amostras .....	32
4.4 Controlo de qualidade.....	32
4.5 Parametros de operação do ICP-AES .....	33
<b>5. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA ANÁLISE DE ÁGUAS POR ICP-AES: RESULTADOS.....</b>	<b>35</b>
5.1 Introdução.....	36
5.1.1 Validação para a quantificação de zinco em águas.....	36



5.1.1.2 Validação Indirecta .....	36
5.1.1.2.1 Recta de calibração .....	38
5.1.1.2.2 Linearidade .....	40
5.1.1.2.3 Coeficiente de variação do método.....	40
5.1.1.2.4 Correlação Linear .....	41
5.1.1.2.5 Coeficiente de qualidade de calibração .....	41
5.1.1.2.6 Gama de trabalho.....	41
5.1.1.2.7 Recta de calibração ponderada .....	42
5.1.1.2.8 Limite de detecção e limite de quantificação .....	43
5.1.1.2.9 Precisão .....	44
5.1.1.2.10 Repetibilidade .....	48
5.1.1.2.11 Precisão intermédia .....	49
5.1.1.2.12 Recuperação .....	50
5.1.1.3 Validação Directa .....	50
5.1.1.3.1 Erro relativo .....	50
5.1.1.3.2 Factor de desempenho (Z-Score) .....	51
5.1.1.3.3 Teste de hipóteses .....	52
5.1.1.4 Cartas de Controlo .....	53
5.1.1.4.1 Carta de Controlo de Amplitudes.....	53
5.1.1.4.2 Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos .....	53
5.1.1.4.3 Carta de Controlo de Somas Cumulativas .....	54
5.2 Resultados da validação para todos os elementos em estudo e sua discussão.....	55
5.3 Considerações Finais .....	63
6. BIBLIOGRAFIA .....	65
ANEXO I Validação para a quantificação de CRÓMIO em águas .....	69
ANEXO II Validação para a quantificação de NÍQUEL em águas.....	85
ANEXO III Validação para a quantificação de FERRO em águas .....	101
ANEXO IV Validação para a quantificação de MANGANÊS em águas.....	119
ANEXO V Validação para a quantificação de MAGNÉSIO em águas.....	137
ANEXO VI Validação para a quantificação de CÁLCIO em águas.....	155
ANEXO VII Validação para a quantificação de SÓDIO em águas .....	171

<b>ANEXO VIII Validação para a quantificação de POTÁSSIO em águas .....</b>	<b>185</b>
---	------------

**FIGURAS**

Figura 1 - Processos físico-químicos que a amostra sofre até chegar ao plasma.....	10
Figura 2 - Iniciação do plasma de Árgon por indução acoplada.....	11
Figura 3 – Componentes maioritários do ICP-AES.....	12
Figura 4 – Sistema de lentes e rede de difracção do ICP-AES.....	13
Figura 5 - ICP sequencial com monocromador.....	14
Figura 6 - Autosearch referente ao Zinco.....	36
Figura 7 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	37
Figura 8 - Desvio Padrão em função da Intensidade.....	38
Figura 9 – Curva de calibração para o ZINCO.....	39
Figura 10 - Intensidade vs. Desvio padrão.....	39
Figura 11 – Valores da intensidade vs. Erro (%).....	39
Figura 12 - Gráfico de Resíduos para o Zinco.....	40
Figura 13 - Peso de cada padrão em função da concentração.....	43
Figura 14 - Desvio padrão de Repetibilidade.....	49
Figura 15 – Limite de Repetibilidade .....	49
Figura 16 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	51
Figura 17 - Z-Score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	51
Figura 18 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Zinco.....	53
Figura 19 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Zinco.....	54
Figura 20 - Carta de Soma Cumulativa para o Zinco.....	54
Figura 21 - Concentração para os elementos minoritários.....	59
Figura 22 - Valores da concentração para os elementos maioritários.....	60
Figura 23 - Erro relativo para os elementos em estudo.....	60
Figura 24 - Z-Score para MRC Relacre Fevereiro 2007.....	61
Figura I.1 - Autosearch referente ao Crómio .....	70
Figura I.2 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	70
Figura I.3 - Desvio Padrão em função da Intensidade.....	71
Figura I.4 - Recta de calibração para o Crómio.....	72
Figura I.5 - Intensidade vs. Desvio padrão.....	72
Figura I.6 - Intensidade vs erro.....	72
Figura I.7 - Gráfico de Resíduos para o Crómio.....	73
Figura I.8 - Desvio padrão de Repetibilidade .....	78
Figura I.9 - Limite de Repetibilidade .....	78
Figura I.10 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	80
Figura I.11 - Z-SCORE para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	80
Figura I.12 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Crómio.....	82
Figura I.13 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Crómio.....	82
Figura I.14 - Carta de Soma Cumulativa para o Crómio.....	83
Figura II.1 - Autosearch referente ao elemento Níquel .....	86
Figura II.2 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	87
Figura II.3 - Desvio Padrão em função da intensidade.....	87

Figura II.4 - Recta de calibração para o Níquel.....	88
Figura II.5 - Intensidade vs. desvio padrão .....	89
Figura II.6 - Intensidade vs. Erro .....	89
Figura II.7 - Gráfico de Resíduos para o Níquel.....	89
Figura II.8 - Desvio Padrão da Repetibilidade (S <sub>ri</sub> ).....	95
Figura II.9 - Limite de Repetibilidade.....	95
Figura II.10 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	97
Figura II.11 - Z-SCORE para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	97
Figura II.12 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Níquel.....	99
Figura II.13 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Níquel.....	99
Figura II.14 - Carta de Soma Cumulativa para o Níquel.....	100
Figura III.1 - Autosearch referente ao elemento Ferro .....	102
Figura III.2 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	103
Figura III.3 - Desvio Padrão em função da Intensidade.....	103
Figura III.4 - Recta de calibração para o Ferro.....	104
Figura III.5 - Intensidade vs. desvio padrão .....	104
Figura III.6 - Intensidade vs. Erro.....	104
Figura III.7 - Gráfico de Resíduos para o Ferro.....	105
Figura III.8 - Peso de cada padrão em função da concentração.....	107
Figura III.9 - Desvio padrão de repetibilidade.....	112
Figura III.10 - Repetibilidade .....	112
Figura III.11 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	114
Figura III.12 - Z-SCORE para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	114
Figura III.13 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Ferro.....	116
Figura III.14 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Ferro.....	116
Figura III.15 - Carta de Soma Cumulativa para o Ferro.....	117
Figura IV.1 - Autosearch referente ao Manganês .....	120
Figura IV.2 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	121
Figura IV.3 - Desvio Padrão em função da Intensidade.....	121
Figura IV.4 - Recta de calibração para o Manganês.....	122
Figura IV.5 - Intensidade vs. desvio padrão.....	123
Figura IV.6 - Intensidade vs erro.....	123
Figura IV.7 - Gráfico de Resíduos para o Manganês.....	123
Figura IV.8 - Peso de cada padrão em função da concentração.....	125
Figura IV.9 - Desvio padrão da repetibilidade .....	130
Figura IV.10 - Limite de repetibilidade .....	130
Figura IV.11 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	132
Figura IV.12 - Z-SCORE para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	134
Figura IV.13 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Manganês.....	134
Figura IV.14 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Manganês.....	135
Figura IV.15 - Carta de Soma Cumulativa para o Manganês.....	135
Figura V.1 - Autosearch referente ao elemento Magnésio .....	138

Figura V.2 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	139
Figura V.3 - Desvio Padrão em função da intensidade.....	139
Figura V.4 - Recta de calibração para o Magnésio.....	140
Figura V.5 – Intensidade vs. desvio padrão .....	141
Figura V.6 – Intensidade vs. Erro.....	141
Figura V.7 - Gráfico de Resíduos para o Magnésio.....	141
Figura V.8 - Peso de cada padrão em função da concentração.....	143
Figura V.9 - Desvio padrão de repetibilidade .....	148
Figura V.10 - Limite de repetibilidade.....	148
Figura V.11 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	150
Figura V.12 - Z-SCORE para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	150
Figura V.13 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Magnésio.....	152
Figura V.14 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Magnésio.....	152
Figura V.15 - Carta de Soma Cumulativa para o Magnésio.....	153
Figura VI.1 - Autosearch referente ao elemento Cálcio .....	156
Figura VI.2 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	157
Figura VI.3 - Desvio Padrão em função da Intensidade.....	157
Figura VI.4 - Recta de calibração para o Cálcio .....	158
Figura VI.5 - Intensidade vs. desvio padrão.....	158
Figura VI.6 - Intensidade vs. Erro.....	158
Figura VI.7 - Gráfico de Resíduos para o Cálcio.....	158
Figura VI.8 - Desvio padrão da repetibilidade .....	164
Figura VI.9 - Limite da repetibilidade.....	164
Figura VI.10 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	166
Figura VI.11 - Z-SCORE para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	167
Figura VI.12 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Cálcio.....	168
Figura VI.13 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Cálcio.....	168
Figura VI.14 - Carta de Soma Cumulativa para o Cálcio.....	169
Figura VII.1 - Autosearch referente ao elemento Sódio.....	172
Figura VII.2 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	172
Figura VII.3 - Valores do Desvio Padrão em função da Intensidade.....	173
Figura VII.4 - Recta de calibração para o Sódio.....	173
Figura VII.5 - Intensidade vs. desvio padrão .....	174
Figura VII.6 - Intensidade vs. Erro.....	174
Figura VII.7 - Gráfico de Resíduos para o Sódio.....	174
Figura VII.8- Desvio Padrão de repetibilidade .....	180
Figura VII.9 - Limite de repetibilidade.....	180
Figura VII.10 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	182
Figura VII.11 - Z-SCORE para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	182
Figura VII.12 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Sódio.....	183
Figura VII.13 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Sódio.....	184
Figura VII.14 - Carta de Soma Cumulativa para o Sódio.....	184

Figura VIII.1- Autosearch referente ao Potássio.....	186
Figura VIII.2 - Intensidade vs. Concentração e respectivo intervalo de confiança.....	187
Figura VIII.3 - Desvio Padrão em função da intensidade.....	187
Figura VIII.4 - Recta de calibração.....	188
Figura VIII.5- Intensidade vs. desvio padrão.....	188
Figura VIII.6- Intensidade vs Erro.....	188
Figura VIII.7 - Gráfico de Resíduos para o Potássio.....	189
Figura VIII.8 - Desvio Padrão de Repetibilidade.....	195
Figura VIII.9 - Limite de Repetibilidade.....	195
Figura VIII.10 - Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório.....	196
Figura VIII.11 - Z-Score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.....	196
Figura VIII.12 - Carta de Controlo de Amplitudes para o Potássio.....	198
Figura VIII.13 - Carta de Controlo de Médias ou Indivíduos para o Potássio.....	198
Figura VIII.14 - Carta de Soma Cumulativa para o Potássio.....	199

## TABELAS

Tabela 1 – Valores paramétricos segundo o Decreto-Lei n.º 236/98 e Decreto-Lei n.º 243/2001.....	7
Tabela 2 - Efeito dos componentes do ICP-AES nos parâmetros analíticos.....	14
Tabela 3 - Concentração dos elementos a validar presentes na solução-padrão mãe.....	31
Tabela 4 - Concentração das soluções padrão usadas para estabelecer a curva de calibração.....	31
Tabela 5 - Parâmetros relativos à medição de cada elemento.....	34
Tabela 6 – Intensidade do sinal em função da concentração.....	37
Tabela 7 -Teste de Hipóteses (Teste t).....	38
Tabela 8 - Parâmetros da recta de calibração.....	39
Tabela 9 – Intensidade do sinal para o primeiro e último padrão.....	41
Tabela 10 – Parametros da recta de calibração ponderada.....	42
Tabela 11 -Parâmetros da Recta de Calibração ponderada para o Zinco.....	43
Tabela 12 – Leituras de concentração efectuadas ao P0.....	43
Tabela 13 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	44
Tabela 14 – Teste de G para testar valores anómalos.....	44
Tabela 15 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	45
Tabela 16 - Teste de G para testar valores anómalos .....	45
Tabela 17 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	46
Tabela 18 – Teste G para testar se há valores anómalos .....	46
Tabela 19 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	46
Tabela 20 – Teste G para testar de existem valores anómalos .....	47
Tabela 21 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	47
Tabela 22 – Teste G para averiguar se existem valores anómalos .....	48
Tabela 23 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	48
Tabela 24 - Precisão Intermédia para o P8, vazendo variar os dias de análise.....	49
Tabela 25 - Precisão Intermédia para o P2, vazendo variar os dias de análise.....	49
Tabela 26 - Precisão Intermédia para o P9, vazendo variar os dias de análise.....	50
Tabela 27 - Percentagem de Recuperação.....	50
Tabela 28 - Teste t para o MRC utilizado e para Padrões preparados no Laboratório.....	52
Tabela 29 - Parâmetros relativos à recta de calibração.....	55
Tabela 30 - Limite de Detecção e de Quantificação.....	56
Tabela 31 - Gama de trabalho para todos os elementos.....	57
Tabela I.1 - Intensidade do sinal em função da concentração.....	70
Tabela I.2 - Teste de Hipóteses (Teste t).....	71
Tabela I.3 - Parâmetros da Recta de Calibração para o Crómio.....	72
Tabela I.4 - Intensidade referente ao primeiro e último padrão.....	73
Tabela I.5 - Leituras efectuadas ao P0 .....	74
Tabela I.6 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	74
Tabela I.7 - Teste G para valores anómalos.....	74
Tabela I.8 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	75

Tabela I.9 - Teste G para valores anómalos.....	75
Tabela I.10 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	75
Tabela I.11 - Teste G para valores anómalos.....	76
Tabela I.12 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	76
Tabela I.13 - Teste G para valores anómalos.....	77
Tabela I.14 - Leituras da concentração do MRC Relacre Setembro 2006 e respectiva ordem.....	77
Tabela I.15 - Teste G para valores anómalos.....	77
Tabela I.16 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	78
Tabela I.17 - Precisão Intermédia para P2 fazendo variar os dias de análise.....	78
Tabela I.18 - Precisão Intermédia para P8 fazendo variar os dias de análise.....	79
Tabela I.19 - Precisão Intermédia para P9 fazendo varia os dias de análise.....	79
Tabela I.20 - Percentagem de Recuperação para o Crómio.....	81
Tabela I.21 – Teste t para o MRC utilizado e para padrões preparados no laboratório.....	86
Tabela II.1 - Intensidade do sinal em função da concentração.....	88
Tabela II.2 - Teste de Hipóteses (Teste t).....	88
Tabela II.3 - Parâmetros da Recta de Calibração para o Níquel.....	90
Tabela II.4 - Intensidade do sinal do primeiro e último padrão.....	90
Tabela II.5 - Leituras efectuadas ao P0 .....	91
Tabela II.6 - Concentração do MRC e respectiva ordem.....	91
Tabela II.7 - Teste G valores anómalos.....	91
Tabela II.8 - Concentração do MRC e respectiva ordem.....	92
Tabela II.9 - Teste G valores anómalos.....	92
Tabela II.10 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	92
Tabela II.11 - Teste G valores anómalos.....	93
Tabela II.12 - Concentração do MRC e respectiva ordem.....	93
Tabela II.13 - Teste G valores anómalos.....	93
Tabela II.14 - Concentração do MRC Relacre Setembro 2006 e respectiva ordem.....	94
Tabela II.15 - Teste G valores anómalos.....	94
Tabela II.16 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	95
Tabela II.17 - Precisão Intermédia para P2 fazendo variar os dias de análise.....	96
Tabela II.18 - Precisão Intermédia para P8 fazendo variar os dias de análise.....	96
Tabela II.19 - Precisão Intermédia para P9 fazendo variar os dias de análise.....	96
Tabela II.20 - Percentagem de Recuperação de uma amostra desconhecida de água natural.....	98
Tabela II.21 - Teste t para o MRC utilizado e para Padrões preparados no Laboratório.....	102
Tabela III.1 – Intensidade do sinal em função da concentração.....	103
Tabela III.2 - Teste de Hipóteses (Teste t).....	104
Tabela III.3 - Parâmetros da Recta de Calibração para o Ferro.....	106
Tabela III.4 - Intensidade do sinal para o primeiro e último padrão.....	106
Tabela III.5 - Valores para determinar a recta de calibração pesada.....	107
Tabela III.6 - Parâmetros da Recta de Calibração Pesada para o Zinco.....	107
Tabela III.7 - Leituras efectuadas ao P0.....	108
Tabela III.8 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	



Tabela III.9 - Teste G para valores anómalos.....	108
Tabela III.10 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	108
Tabela III.11 - Teste G para valores anómalos.....	109
Tabela III.12 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	109
Tabela III.13 - Teste G para valores anómalos.....	109
Tabela III.14 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	110
Tabela III.15 - Teste G para valores anómalos.....	110
Tabela III.16 - Leituras da concentração do MRC Relacre Setembro 2006 e respectiva ordem.....	110
Tabela III.17 - Teste G para valores anómalos.....	111
Tabela III.18 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	111
Tabela III.19 - Precisão Intermédia para P2 fazendo variar os dias de análise.....	112
Tabela III.20 - Precisão Intermédia para P8 fazendo variar os dias de análise.....	112
Tabela III.21 - Precisão Intermédia para P9 fazendo variar os dias de análise.....	113
Tabela III.22 - Percentagem de Recuperação.....	113
Tabela III.23 - Teste t para o MRC utilizado e para Padrões preparados no Laboratório.....	115
Tabela IV.1 – Intensidade do sinal em função da concentração.....	121
Tabela IV.2 - Teste de Hipóteses (Teste t).....	122
Tabela IV.3 - Parâmetros da Recta de Calibração para o Manganês.....	122
Tabela IV.4 – Intensidade do sinal referente ao primeiro e último padrão.....	124
Tabela IV.5 – Parâmetros para determinar a recta de calibração pesada.....	125
Tabela IV.6 - Parâmetros da recta de calibração pesada para o Manganês.....	125
Tabela IV.7 - Leituras efectuadas ao P0 .....	126
Tabela IV.8 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	126
Tabela IV.9 - Teste G para valores anómalos .....	127
Tabela IV.10 - Leituras da concentração do padrão mais baixo e respectiva ordem.....	127
Tabela IV.11 - Teste G para valores anómalos .....	127
Tabela IV.12 - Leituras da concentração do padrão mais alto e respectiva ordem.....	128
Tabela IV.13 - Teste G para valores anómalos .....	128
Tabela IV.14 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	128
Tabela IV.15 - Teste G para valores anómalos .....	129
Tabela IV.16 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	129
Tabela IV.17 - Teste G para valores anómalos .....	129
Tabela IV.18 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	130
Tabela IV.19 - Precisão intermédia do P2 fazendo variar os dias de análise.....	131
Tabela IV.20 - Precisão intermédia do P2 fazendo variar os dias de análise.....	131
Tabela IV.21 - Precisão intermédia do P2 fazendo variar os dias de análise.....	131
Tabela IV.22 - Percentagem de Recuperação de uma amostra desconhecida de água natural.....	132
Tabela IV.25 - Teste t para o MRC utilizado e para Padrões preparados no Laboratório.....	133
Tabela V.1 - Intensidade do sinal em função da concentração.....	138
Tabela V.2 - Teste de Hipóteses (Teste t).....	140
Tabela V.3 - Parâmetros da Recta de Calibração para o Magnésio.....	140
Tabela V.4 - Intensidade do sinal referente ao primeiro e ultimo padrão.....	142

Tabela V.5 - Parâmetros para determinar a recta de calibração pesada.....	142
Tabela V.6 - Parâmetros da Recta de Calibração Pesada para o Magnésio.....	143
Tabela V.7 - Leituras efectuadas ao P0 .....	143
Tabela V.8 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	144
Tabela V.9 - Teste G para valores anómalos.....	144
Tabela V.10 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	145
Tabela V.11 - Teste G para valores anómalos.....	145
Tabela V.12 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	145
Tabela V.13 - Teste G para valores anómalos.....	146
Tabela V.14 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	146
Tabela V.15 - Teste G para valores anómalos.....	146
Tabela V.16 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	147
Tabela V.17 - Teste G para valores anómalos.....	147
Tabela V.18 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	148
Tabela V.19 - Precisão Intermédia do P2 variando os dias de análise.....	148
Tabela V.20 - Precisão Intermédia do P8 variando os dias de análise.....	149
Tabela V.21 - Precisão Intermédia do P9 variando os dias de análise.....	149
Tabela V.22 - Percentagem de Recuperação de uma amostra desconhecida de água natural.....	151
Tabela V.23 - Teste t para o MRC utilizado e para Padrões preparados no Laboratório.....	156
Tabela VI.1 - Intensidade do sinal em função da concentração.....	157
Tabela VI.2 - Teste de Hipóteses (Teste t).....	158
Tabela VI.3 - Parâmetros da Recta de Calibração para o Cálcio.....	159
Tabela VI.4 - Intensidade do sinal referente ao primeiro e ultimo padrão.....	160
Tabela VI.5 - Leituras efectuadas ao P0.....	160
Tabela VI.6 - Leituras da concentração do Padrão mais baixo e respectiva ordem.....	161
Tabela VI.7 - Teste G para valores anómalos.....	161
Tabela VI.8 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem.....	161
Tabela VI.9- Teste G para valores anómalos.....	162
Tabela VI.10 - Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem.....	162
Tabela VI.11 - Teste G para valores anómalos.....	162
Tabela VI.12 - Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem.....	163
Tabela VI.13 - Teste G para valores anómalos.....	163
Tabela VI.14 - Leituras da concentração do MRC Relacre Setembro 2006 e respectiva ordem.....	163
Tabela VI.15 - Teste G para valores anómalos.....	164
Tabela VI.16 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	165
Tabela VI.17 - Precisão intermédia do P2 para diferentes dias de análise.....	165
Tabela VI.18 - Precisão intermédia do P8 para diferentes dias de análise.....	165
Tabela VI.19 - Precisão intermédia do P9 para diferentes dias de análise.....	166
Tabela VI.20 - Percentagem de Recuperação de uma amostra desconhecida de água natural.....	167
Tabela VI.21 - Teste t para o MRC utilizado e para Padrões preparados no Laboratório.....	172
Tabela VII.1 - Intensidade do sinal em função da concentração.....	173
Tabela VII.2 - Teste de Hipóteses (Teste t).....	

Tabela VII.3 - Parâmetros da Recta de Calibração para o Sódio.....	174
Tabela VII.4 - Intensidade referente ao primeiro e ultimo padrão.....	175
Tabela VII.5 - Leituras efectuadas ao P0.....	176
Tabela VII.6 - Leituras da concentração do MRC Relacre Fevereiro '07 e respectiva ordem.....	176
Tabela VII.7 - Teste G para valores anómalos.....	177
Tabela VII.8 - Leituras da concentração do padrão P3 e respectiva ordem.....	177
Tabela VII.9 - Teste G para valores anómalos.....	177
Tabela VII.10 - Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem.....	178
Tabela VII.11 - Teste G para valores anómalos.....	178
Tabela VII.12 - Leituras da concentração do padrão mais alto e respectiva ordem.....	178
Tabela VII.13 - Teste G para valores anómalos.....	179
Tabela VII.14 - Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem.....	179
Tabela VII.15 - Teste G para valores anómalos.....	180
Tabela VII.16 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	181
Tabela VII.17 - Precisão Intermédia do P8 variando os dias de análise.....	181
Tabela VII.18 - Precisão Intermédia do P9 variando os dias de análise.....	181
Tabela VII.19 - Percentagem de Recuperação.....	183
Tabela VII.20 - Teste t para o MRC utilizado e para Padrões preparados no Laboratório.....	186
Tabela VIII.1 – Intensidade do sinal em função da concentração.....	187
Tabela VIII.2 - Teste de Hipóteses (Teste t).....	188
Tabela VIII.3 - Parâmetros da Recta de Calibração para o Potássio.....	190
Tabela VIII.4 – Intensidade do sinal referente ao primeiro e ultimo padrão.....	190
Tabela VIII.5 - Leituras efectuadas ao P0 .....	191
Tabela VIII.6 - Concentração do MRC Relacre Fevereiro '07 e respectiva ordem.....	191
Tabela VIII.7 - Teste G para valores anómalos.....	191
Tabela VIII.8 - Leituras da concentração do padrão P3 e respectiva ordem.....	192
Tabela VIII.9 - Teste G para valores anómalos.....	192
Tabela VIII.10 - Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem.....	192
Tabela VIII.11 - Teste G para valores anómalos.....	193
Tabela VIII.12 - Leituras da concentração do padrão mais alto e respectiva ordem.....	193
Tabela VIII.13 - Teste G para valores anómalos.....	193
Tabela VIII.14 - Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem.....	194
Tabela VIII.15 - Teste G para valores anómalos.....	194
Tabela VIII.16 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade.....	195
Tabela VIII.17 - Valores para a Precisão Intermédia P9.....	195
Tabela VIII.18 - Valores para a Precisão Intermédia P8.....	196
Tabela VIII.19 - Percentagem de Recuperação de uma amostra desconhecida de água natural.....	197
Tabela VIII.20 - Teste t para o MRC utilizado e para Padrões preparados no Laboratório.....	

## **1. INTRODUÇÃO E OBJECTIVOS**

## 1.1 Água para consumo Humano

Incolor, inodora, transparente e insípida, a água é o composto químico mais abundante no planeta e é imprescindível para a vida (Fox, 1972). Indispensável ao Homem e aos outros seres vivos, a água é um suporte essencial para os ecossistemas. A água constitui cerca de 70% do corpo Humano e 90% das plantas (Doménech, 2001). A atmosfera contém cerca de 0,9% da quantidade total de água da Terra, os oceanos e rios contém 98,5% e o subsolo tem 0,6% (Doménech, 2001). A abundância e a carência de água têm tido, através dos tempos, importantes repercussões na evolução dos povos, condicionando a disponibilidade de recursos hídricos o desenvolvimento de civilizações em determinadas regiões do mundo. A água é um recurso natural que o Homem utiliza para diversos fins: abastecimento doméstico e industrial, produção de energia hidroelétrica, irrigação do solo cultivado, pesca, aquacultura, navegação, actividades recreativas e culturais e recepção de resíduos.

A água é o recurso mais abundante à superfície da Terra (existem no mundo 1300 milhões de km<sup>3</sup> de água (Cunha *et al.*, 1980; Krantz and Kifferstein, 1997), ocupando 71% da sua área (Saraiva, 2001). Para o Homem este valor de abundância de água é relativo, uma vez que 97% da água se encontra nos oceanos e mares interiores e, dos restantes 3% que correspondem a água doce, 87% está em áreas polares, nos glaciares, nos aquíferos profundos, no solo e na atmosfera (Doménech, 2001). Desta forma, estima-se que por cada 100 litros de água existentes na Terra, o Homem disponha apenas de 3 mL (Saraiva, 2001). A água, fonte de vida, está contudo cada vez mais ameaçada pelas actividades do Homem, que polui os recursos hídricos, altera os habitats naturais de muitas espécies ao construir represas e canais, deita fora os seus desperdícios sem qualquer controlo (Krantz and Kifferstein, 1997).

Desde os tempos mais remotos que a utilização da água para consumo humano tem sido feita obedecendo a determinados cuidados. Um texto datado de 2000 A.C. refere que antes de se consumir água, esta deveria ser fervida ou aquecida ao sol, ou introduzir-lhe um ferro em brasa ou filtrá-la num leito de areia (Simas, 1997). Textos como este mostram que desde muito cedo o Homem se apercebeu que a água poderia provocar doenças. Geralmente a água existente na Natureza e que é utilizada para consumo Humano, tem de sofrer um tratamento adequado, antes de poder ser distribuída e utilizada.

As disponibilidades de água doce em Portugal Continental provêm da precipitação (60%) e da água existente em alguns rios Internacionais (40%), tais como o Tejo, o Douro e o Guadiana (Saraiva, 2001). Portugal é um dos países mais ricos da União

Europeia em recursos hídricos por habitante: a cada habitante correspondem, por ano, 7700 m<sup>3</sup> de água, o que é uma média muito superior à da União Europeia (2700 m<sup>3</sup>/habitante.ano) e à média Mundial (3950 m<sup>3</sup>/habitante.ano) (Saraiva, 2001). A captação média de água em Portugal é de cerca de 100 L/habitante.dia. A utilização de águas subterrâneas em Portugal é responsável por 57% do abastecimento doméstico e industrial (Saraiva, 2001). Como resultado desta excessiva exploração das águas subterrâneas, surgem actualmente problemas de poluição dos aquíferos por intrusão de águas salinas, pelo que foram criadas zonas críticas ao longo da costa Portuguesa onde não é autorizada a abertura de novos furos. Como resultado da expansão urbana e industrial e da inadequada instalação de estruturas de saneamento básico (principalmente de tratamento de águas residuais), a qualidade das águas em Portugal tem vindo a deteriorar-se. No entanto, tem havido uma evolução positiva na qualidade da água distribuída para o consumo humano e no seu controlo analítico. As entidades gestoras têm assumido uma maior responsabilidade, evidenciando uma melhoria no controlo da qualidade da água.

## **1.2 Legislação sobre qualidade de água para consumo Humano**

São características de qualidade da água para o consumo Humano não por em risco a saúde, ser agradável ao paladar e à vista dos consumidores e não causar a deterioração ou destruição das diferentes partes do sistema de abastecimento (Decreto-Lei nº234/2001). Consideram-se como águas de abastecimento para consumo Humano todas as águas utilizadas para esse fim no seu estado original ou após tratamento, qualquer que seja a sua origem (Decreto-Lei nº234/2001).

A lei em vigor em Portugal pela qual se rege a Lei-Quadro da água foi publicada no Decreto-Lei nº236/98, de 1 de Agosto. Decorridos dois anos e meio sobre a transposição para o direito interno da Directiva nº80/778/CEE relativa à qualidade das águas para consumo Humano, operada pela secção III do capítulo II do Decreto-Lei referido, está agora em vigor o Decreto-Lei de nº243/2001, que transpõe a Directiva nº 98/83/CE e adapta o anterior texto comunitário ao progresso científico e tecnológico. O presente diploma estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade, tendo como finalidade a protecção do meio aquático melhorando, assim, a qualidade das águas em função da sua aplicação (Decreto-Lei nº234/2001).

A transposição da Directiva nº75/440/CEE relativa à qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para o consumo Humano, e a Directiva

nº79/869/CEE relativa aos métodos analíticos e à frequência de amostragens e da análise das águas superficiais destinadas à produção de água para o consumo Humano, sugerem a protecção e a melhoria da qualidade das águas doces superficiais que sejam utilizada ou estejam destinadas a ser utilizadas, após tratamento adequado, para a produção de água para o consumo Humano, tendo como finalidade proteger a saúde Humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água, assegurando a sua salubridade e limpeza (Decreto-Lei nº234/2001).

Dependendo da qualidade da água superficial destinada ao consumo Humano, esta é classificada segundo as categorias A1 (sujeita a tratamento físico e desinfecção), A2 (sujeita a tratamento físico, químico e desinfecção) e A3 (sujeita a tratamento físico, químico de afinação e desinfecção), de acordo com as normas de qualidade afixadas no Anexo I do Decreto-Lei nº243/2001. Nos anexos I, Parte B e C do Decreto-Lei referido, são estabelecidos parâmetros químicos e indicadores, respectivamente, para efeitos de controlo de água destinada ao consumo Humano fornecida por sistemas de abastecimento público, redes de distribuição, camiões ou navio-cisterna, ou utilizada em empresas da indústria alimentar ou posta à venda em garrafas ou outros recipientes. Sempre que existam valores na coluna VMR – Valor Máximo Recomendável – do Anexo I, com ou sem valor na coluna VMA – Valor Máximo Admissível – deve considerar-se preferencialmente o valor correspondente à coluna VMR. Serve o presente diploma para controlar os produtos químicos que são utilizados no tratamento de água para o consumo Humano, bem como quaisquer impurezas que eventualmente possam ter, que não podem estar presentes na água distribuída, em valores superiores aos especificados na coluna VMA do Anexo VI do Decreto-Lei nº236/98, nem originar, directa ou indirectamente, riscos para a saúde publica (Decreto-Lei nº234/2001; Decreto-Lei nº236/98).

No Anexo III do Decreto-Lei fazem-se especificações para análise dos parâmetros, isto porque, as análises dos controlos de rotina e de inspecção deverão ser efectuadas em laboratórios que garantam a qualidade dos respectivos resultados analíticos e que sejam supervisionados regularmente pela autoridade competente ou por uma entidade independente em que esta delegue, enquanto não tiver meios próprios (Decreto-Lei nº234/2001).

### 1.3 Objectivos do trabalho

Existem em Portugal várias entidades gestoras (EG) cujo objectivo é implementar a legislação, garantido assim, que a água que é distribuída apresenta boa qualidade para o consumo Humano. Assim, é neste quadro legal que a Directiva 98/83/CE foi transposta para o direito interno através do Decreto-Lei nº243/01, de 5 de Setembro e no que respeita à qualidade da água para consumo Humano foi revogado o Decreto-Lei nº236/98 [1].

Para que a EG distribua água com qualidade para o consumo Humano, é muito importante que o laboratório que preste o seu serviço na análise da água, ofereça garantias da fiabilidade dos seus resultados analíticos. Dada a importância do controlo da qualidade da água, a escolha do laboratório é um processo importante. Os laboratórios responsáveis pelo controlo da qualidade da água para consumo Humano, são obrigados a cumprir o artigo 20º do Decreto-Lei nº243/2001, ou seja, preferencialmente estes devem ser acreditados, ou então, possuírem um sistema de controlo de qualidade analítica devidamente documentado e actualizado. Diz também que os métodos analíticos utilizados têm que satisfazer as características de desempenho, isto é, precisão, exactidão e limite de detecção, e respeitarem o disposto no Anexo III do Decreto-Lei nº243/2001 [1].

A escolha do laboratório é essencial para garantir que existe todo um processo de avaliação de controlo da qualidade da água para consumo Humano. A fiabilidade destes resultados é primordial, para que nos casos de incumprimento dos valores paramétricos estipulados no Decreto-Lei nº243/2001, a EG possa actuar protegendo, assim, a saúde pública. É necessário que a EG tenha garantias que as técnicas analíticas implementadas na rotina são as mais apropriadas, para efectuar as análises da águas para o consumo Humano, ou seja, se a técnica analítica empregue no laboratório permite verificar se as amostras analisadas cumprem, ou não, os valores paramétricos presentes no Decreto-Lei nº243/2001 [1].

O controlo de qualidade interno permite ao laboratório controlar a precisão do resultados, isto é, detectar e corrigir erros aleatórios que possam eventualmente aparecer no decorrer do processo analítico. Os erros aleatórios quando ocorrem e não são detectados dão origem a valores anómalos, que podem dar uma ideia errada dos elementos presentes na água para consumo, quer por excesso quer por defeito. Relativamente aos parâmetros físico-químicos o controlo de qualidade interno é aplicado a ensaios de brancos, duplicados e padrões de controlo. O laboratório deve ter em rotina diversos processos, tais como, teste de recuperação, utilização de padrões, verificação da



curva de calibração, bem como da sensibilidade do método e do coeficiente de correlação da curva de calibração. Neste sentido, o laboratório deve ter um procedimento escrito do controlo da qualidade interno, ou então, contê-los nas instruções de trabalhos dos procedimentos de análise, por parâmetro, e onde deve estar definida a sua periodicidade e os critérios de aceitação dos resultados [1].

O controlo de qualidade externo é necessário para aferir a exactidão dos resultados obtidos, o que permite detectar e corrigir eventuais erros sistemáticos. Por vezes o controlo de qualidade interno não chega para detectar erros sistemáticos, assim, se não se recorrer ao controlo de qualidade externo podem-se originar erros nos resultados, quer por excesso quer por defeito, relativamente às efectivas características da qualidade da água. Por este facto, é importante que o laboratório participe em exercícios de calibração inter-laboratoriais para todos os parâmetros que se propõe analisar ou, em alternativa, utilize materiais de referência certificados [1].

Tendo em consideração os aspectos anteriormente mencionados, este trabalho tem por objectivo principal a validação de métodos para a análise de águas de consumo Humano usando Plasma Indutivamente Acoplado à Espectrofotometria de Emissão Atómica (ICP-AES), para elementos considerados essenciais para efeitos de controlo de uma boa qualidade de água para consumo. Os elementos que irão ser validados no presente trabalho são: Ferro, Manganês, Zinco, Crómio, Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio e Níquel.

A validação de um método é um processo que confirma que um determinado método analítico utilizado para uma determinada matriz está sob controlo. A validação é um processo muito importante no que respeita à qualidade dos resultados para qualquer laboratório. A validação de um método específico, neste caso, para a análise de águas, poderá ser efectuado através experiências laboratoriais usando amostras, soluções padrão e material de referência certificado (MRC). Neste trabalho, diversos parâmetros para a validação serão estudados, nomeadamente, limites de detecção e de quantificação do método para cada elemento, sensibilidade, precisão, ensaios de recuperação, exactidão, robustez, tendência (bias) e cartas de controlo (Guia RELACRE nº3, 1996).

Na tabela 1 são apresentados os valores paramétricos permitidos por lei, para os metais presente em águas para consumo Humano.

**Tabela 1 – Valores paramétricos segundo o Decreto-Lei nº236/98 e Decreto-Lei nº243/2001**

PARAMETROS	Unidades	Métodos analíticos referência	A1		A2		A3	
			VMR	VMA	VMR	VMA	VMR	VMA
Ferro (*)	mg/L Fe	Espectrofotometria atômica	0.1	0.3	1.0	2.0	1.0	-
Manganês (*)	mg/L Mn	Espectrofotometria atômica	0.05	-	0.1	-	1.0	-
Cobre	mg/L Cu	Espectrofotometria atômica	0.02	0.05	0.05	-	1.00	-
Zinco	mg/L Zn	Espectrofotometria atômica	0.5	3.0	1.0	5.0	1.0	5.0
Boro	mg/L B	Espectrofotometria atômica	1.0	-	1.0	-	1.0	-
Arsénio	mg/L As	Espectrofotometria atômica	0.01	0.05	-	0.05	0.05	0.10
Cádmio	mg/L Cd	Espectrofotometria atômica	0.001	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005
Crómio	mg/L Cr	Espectrofotometria atômica	-	0.05	-	0.05	-	0.05
Chumbo	mg/L Pb	Espectrofotometria atômica	-	0.05	-	0.05	-	0.05
Selénio	mg/L Se	Espectrofotometria atômica	-	0.01	-	0.01	-	0.01
Bário	mg/L Ba	Espectrofotometria atômica	-	0.01	-	1.0	-	1.0
Cálcio	mg/L Ca	Espectrofotometria atômica	100	-	-	-	-	-
Magnésio	mg/L Mg	Espectrofotometria atômica	30	50	-	-	-	-
Sódio	mg/L Na	Espectrofotometria atômica	20	150	-	-	-	-
Potássio	mg/L K	Espectrofotometria atômica	10	12	-	-	-	-
Alumínio	mg/L Al	Espectrofotometria atômica	0.05	0.2	-	-	-	-
Níquel	µg/L Ni	Espectrofotometria atômica	-	50	-	-	-	-
Antimónio	µg/L Sb	Espectrofotometria atômica	-	10	-	-	-	-

VMR – Valor máximo recomendado

VMA – Valor máximo admissível



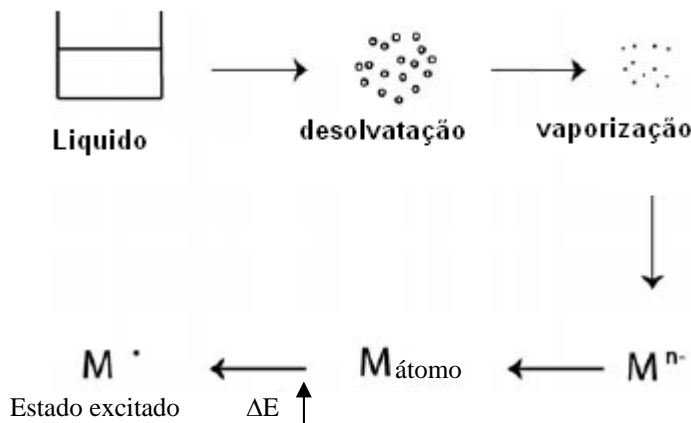
## **2. BREVES CONCEITOS SOBRE A TÉCNICA DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO À ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA (ICP-AES)**

## 2.1 Introdução

O ICP-AES - plasma acoplado indutivamente à espectrofotometria de emissão atômica - é uma técnica utilizada para a determinação quantitativa de metais em níveis de concentração maiores (%) e menores (mg/L ou µg/L) numa ampla variedade de amostras, tais como rochas, solos/sedimentos, águas, aço e ligas, organismos e alimentos.

O ICP-AES é uma técnica de emissão espectrofotométrica que se baseia no facto dos electrões no átomo quando são excitados a estados de energia mais elevados, ao regressarem do estado excitado para o estado fundamental emitirem energia a um dado comprimento de onda característico (Murray *et al*, 2000).

No plasma as amostras são transportadas em forma de aerossol e sofrem uma sequência de processos físico-químicos, tais como desolvatação, vaporização, dissociação e atomização. Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro (difractada por redes de difracção). Cada região do espectro está associada a uma transição electrónica e as intensidades luminosas são medidas, uma vez que são proporcionais à concentração do(s) elemento(s) em estudo (Skoog *et al.*, 2000). Para amostras líquidas, o processo de atomização pode ser observado na figura 1.



**Figura 1 - Processos físico-químicos que ocorrem na amostra até chegar ao plasma**

Um átomo apresenta um grande número de níveis de energia possíveis. Para obtermos um espectro de emissão é necessário que haja uma transição electrónica de um nível de energia elevado para um nível mais baixo. A técnica de emissão atômica mede a energia que é emitida quando um electrão passa de um nível superior para um nível mais baixo de energia. A energia é transferida para o átomo através de mecanismos de colisão com outra partícula resultando na excitação do átomo (Boss *et al.*, 1997; Murray *et al*, 2000). A energia é emitida na forma de luz com um determinado comprimento de onda,

ou mais especificamente na forma de um fóton com determinada frequência. (Boss *et al.*, 1997).

## 2.2 Componentes principais e funcionamento do ICP-AES

O ICP-AES é constituído pelos seguintes componentes: gerador de radiofrequências (RF), indutor para formar o plasma, tocha, sistema de introdução de amostra (inclui nebulizador, câmara de nebulização e injector), colimador (lentes e espelhos), sistema de dispersão e um detector.

Uma fonte de ICP é constituída por um queimador, que consiste em 3 tubos de quartzo concêntricos pelos quais flúem correntes de árgon. A ionização do árgon é iniciada por uma faísca de um "Tesla Coil". Os iões resultantes interagem com um campo magnético, o qual é produzido por uma serpentina de indução. A temperatura de formação do plasma é suficientemente alta para requerer isolamento térmico. Este isolamento é realizado através de um fluxo de árgon à volta das paredes do tubo (Boumans *et al.*, 1987).

O fenómeno de emissão ocorre no plasma. O gás usado, árgon, tal como todos os gases raros, é monoatômico, quimicamente inerte e apresenta uma elevada energia de ionização (15,6 eV). Outras vantagens da utilização árgon são: emissão de um espectro relativamente simples produzindo pouca interferência espectral na emissão; capacidade de atomizar, ionizar e excitar uma grande parte dos elementos da tabela periódica; baixo custo relativamente a outros gases raros já que este é mais abundante (1% da composição do ar) (Boumans *et al.*, 1987). A figura 2 mostra como se forma o plasma:

### FORMAÇÃO DO PLASMA:

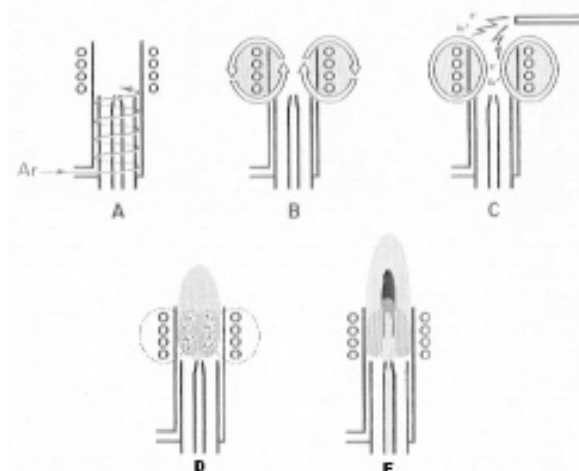
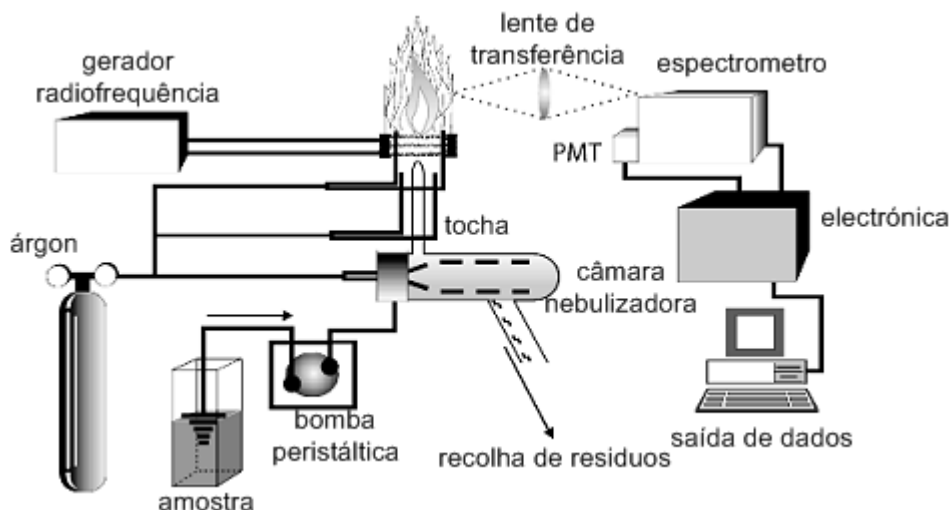


Figura 2 - Iniciação do plasma de árgon por indução acoplada [2].

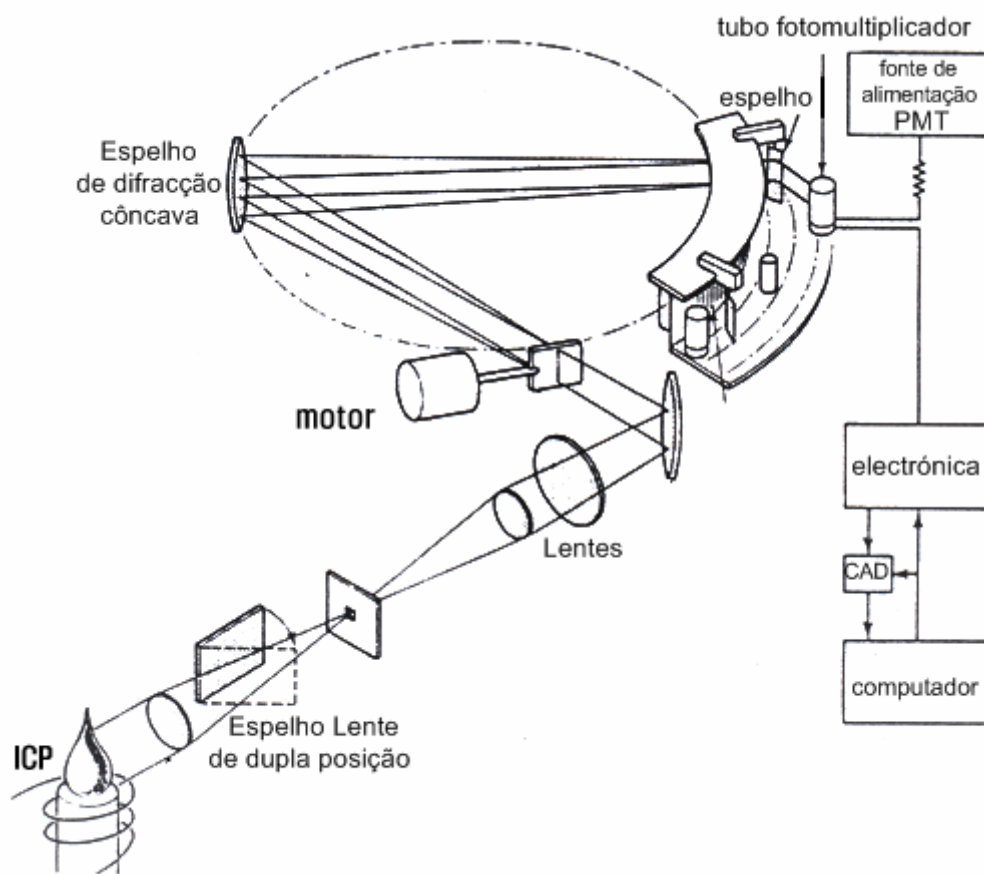
Um fluxo de gás move-se através de um tubo de quartzo, que está dentro de um selenoide (figura 2A). As linhas de força geradas pela aplicação de campos magnéticos, são paralelas aos eixos do selenoide, que se encontra dentro do tubo e toma a forma de uma elipse no exterior (figura 2B). Para a formação do plasma, é aplicada uma descarga eléctrica através da ionização parcial do gás presente na tocha (figura 2C). Os electrões produzidos são sujeitos a um campo magnético induzido. O trajecto do electrão é parado por colisão, resultando no aquecimento e ionização dos outros átomos do gás. O plasma é contínuo e mantém-se por si mesmo (Boumans *et al.*, 1987).

Na figura 3 estão representados os componentes maioritários do ICP-AES. Na figura 4 podemos ver o sistema de lentes e de redes de difracção presentes num ICP-AES.



**Figura 3 - Componentes maioritários do ICP-AES (Boss *et al.*, 1997).**

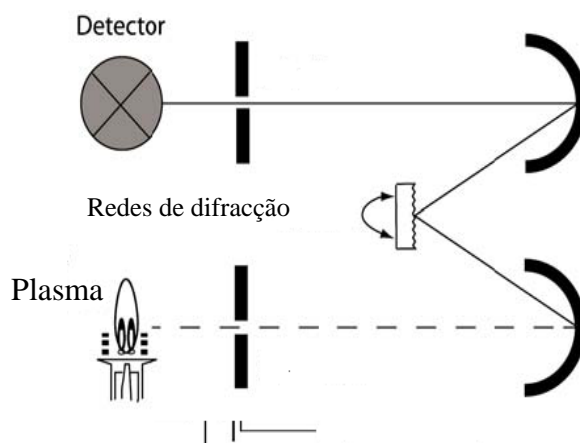
A luz que é emitida é dirigida para as redes de difracção, as quais dispersam o feixe policromático de luz nos comprimentos de onda que o constituem. A rede de difracção contém diversos sulcos, onde cada um dispersa a luz incidente num ângulo largo, havendo uma relação directa entre o comprimento de onda e o ângulo de difracção. Então, os comprimentos de onda atómicos individuais podem ser separados. O efeito é idêntico ao que se observa pelo arco-íris, onde cada comprimento de onda individual (cores) pode ser separado (Boumans *et al.*, 1987). O espectrómetro vai separar a radiação emissora em linhas espectrais, onde cada linha espectral é atribuída a um elemento presente na amostra. Medindo a intensidade das linhas espectrais seleccionadas, o espectrómetro dá informação quantitativa da concentração de cada elemento presente na amostra (Boumans *et al.*, 1987).



**Figura 4 - Sistemas de lentes e rede de difracção do ICP-AES [3].**

Existem dois tipos de espectrómetros, os espectrómetros simultâneos – policromáticos, e os espectrómetros sequenciais – monocromáticos. Os policromáticos têm cerca de 30 canais que podem medir diferentes comprimentos de onda ao mesmo tempo, o que torna a análise mais rápida comparada com os espectrómetros monocromáticos, que conseguem detectar apenas um comprimento de onda de cada vez. No entanto, os espectrómetros policromáticos são inflexíveis na escolha do comprimento de onda referente a cada elemento, o que traz algumas limitações na análise, uma vez que podemos ter diversas interferências espectrais devido aos elementos presentes na amostra, enquanto que nos monocromáticos a escolha do comprimento de onda é feita pelo operador. Na figura 5 pode-se observar o modo de funcionamento de um sistema de ICP sequencial, com um monocromador, como é o caso do ICP-AES existente actualmente no Laboratório Central de Análises e usado para a realização deste trabalho.





**Figura 5 - ICP sequencial com monocromador**

Cada um dos componentes do ICP-AES pode afectar diferentes características analíticas, tais como, repetibilidade, precisão, estabilidade, interferências, selectividade e limite de detecção (tabela 2) (Murray *et al*, 2000; [2]).

**Tabela 2 - Efeito dos componentes do ICP-AES nos parâmetros analíticos**

	Gerador	Nebulização	Ópticas	Detecção
<b>Repetibilidade</b>	*	*	*	*
<b>Precisão</b>		*		
<b>Estabilidade</b>	*	*	*	
<b>Interferências</b>	*	*		
<b>Selectividade</b>			*	
<b>Limite de detecção</b>	*	*	*	*

Pela tabela 2, podemos inferir que a repetibilidade pode ser degradada devido a diversos factores, tais como, falta de estabilidade do gerador RF, flutuação no transporte do aerossol (nebulização), tempo de integração insuficiente favorecendo o ruído instrumental ou pelo ruído no fotomultiplicador causado por utilização de larguras de banda inadequadas do sistema de dispersão [2].

A falta de estabilidade pode ser causada pela alteração na potência aplicada ou por flutuações no fluxo de gás. Outras fontes que podem causar perda de reprodutibilidade são a obstrução parcial do nebulizador, alteração na temperatura da câmara de nebulização e a deposição de contaminantes no tubo do injecto

A boa selectividade é devida, essencialmente, à resolução do sistema de dispersão, o qual pode ser degradado pela alteração da posição dos componentes ópticos (por exemplo causada por vibração) [2].

Um bom limite de detecção pode ser conseguido apenas se cada parte constituinte do sistema do ICP-AES for operado nas condições ideais. O limite de detecção depende do desvio padrão relativo, de flutuações no "background" e da razão sinal/ruído [2].



### **3. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS**

### 3.1 Introdução

O desenvolvimento de um método analítico ou a adaptação de um método conhecido conduz a um processo de validação, para avaliar a sua eficiência no dia-a-dia no laboratório (Eurachem, 2000).

O objectivo da validação de um método, é demonstrar que o método de ensaio químico, nas condições em que é praticado, apresenta as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida. Pretende então demonstrar que, o método é adequado ao uso pretendido, sendo um aspecto fundamental da garantia de qualidade analítica (Eurachem, 2000).

Assume-se, então, como princípio básico da validação de resultados que “um resultado para ser dado como válido tem que satisfazer os requisitos de qualidade que lhe sejam exigidos” (Guia RELACRE nº3, 1996).

A validação de um método analítico é muito importante na prática da análise química, uma vez que garante que a metodologia analítica é exacta e reproduzível. É, ainda, uma avaliação que garante a conformidade com as exigências legais ou fim proposto do método analítico (Guia RELACRE nº3, 1996).

É muito importante que um Laboratório disponha de meios e critérios objectivos para demonstrar que os métodos de ensaio que são praticados apresentam resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. O laboratório para utilizar métodos de ensaios químicos emitidos por organismos de normalização, organizações reconhecidas na sua área de aplicação ou publicados em livros que apresentam grande credibilidade na comunidade científica, necessita demonstrar que tem condições de operar de maneira adequada a esses métodos normalizados. Todos as experiências e resultados devem ser documentados e registados (Guia RELACRE nº13, 2000).

A validação de um método analítico desenvolvido num laboratório é efectuada após selecção, desenvolvimento e optimização do método. As características de desempenho do método (ou parâmetros de validação) devem ser referidas num documento do procedimento (Guia RELACRE nº13, 2000).

O processo de validação envolve o estudo de parâmetro por dois tipos de avaliação, validação directa e validação indirecta:

- A validação indirecta é efectuada por determinação e evidência dos seus parâmetros característicos. Esses parâmetros são: especificidade e selectividade, quantificação – que engloba curvas de calibração, gama de trabalho, limites de detecção e quantificação – sensibilidade, precisão (onde se estudam parâmetros tais como

repetibilidade, reprodutibilidade e precisão intermédia), e ainda a capacidade de recuperação de analito adicionado à amostra (Guia RELACRE nº13, 2000).

- A validação directa é efectuada por determinação dos seguintes parâmetros: exactidão e tendência (bias), utilização de material de referência certificado – onde se avaliam parâmetros como erro relativo, teste de hipóteses, índice Z-SCORE e por fim, cartas de controlo de diversos tipos (Guia RELACRE nº13, 2000).

## **3.2 Validação Indirecta**

### **3.2.1 Especificidade e selectividade**

Uma amostra pode ter na sua constituição, além da matriz e analitos para serem medidos, outros elementos que podem influenciar de alguma maneira a medição e que não se quer quantificar. Se o método é capaz de responder apenas ao analito, pode-se dizer que ele é específico. Pode-se definir, então, especificidade do método analítico como sendo a capacidade de medir com exactidão o analito de interesse, em presença de outros componentes ou interferentes que possam estar presentes na matriz da amostra (Eurachem, 2000).

A especificidade do método é comprovada pelo desvio dos resultados obtidos pela análise do analito de interesse, em amostras fortalecidas (adição de padrão) com todos os interferentes e os resultados obtidos com amostras não fortalecidas, ou seja, amostras que contêm apenas o analito (Guia RELACRE nº13, 2000).

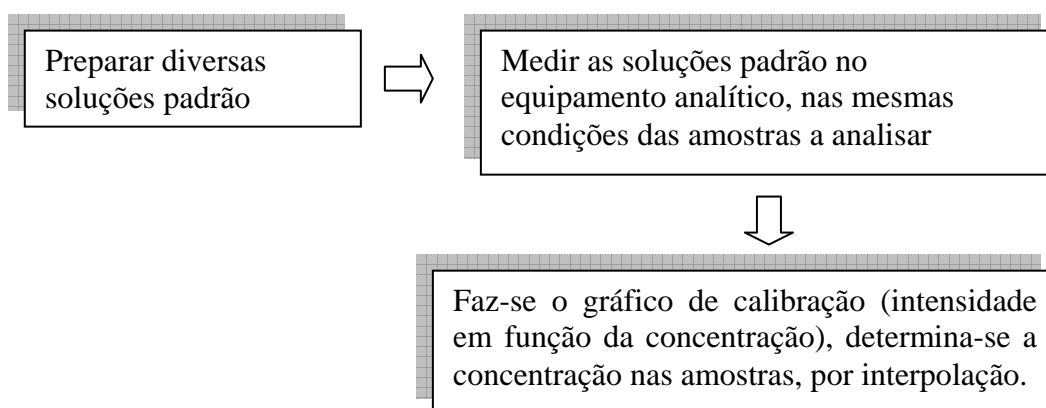
A selectividade de um método pode ser definida como a capacidade de identificar o analito, sendo capaz de o distinguir nas suas diferentes formas ou na presença de interferências (Guia RELACRE nº13, 2000). As interferências podem afectar a resposta (sinal). A resposta pode ser alterada uma vez que os reagentes, matriz da amostra ou outros componentes podem alterar a sensibilidade do detector que mede o analito de interesse ou então, estes compostos podem afectar directamente a resposta. O efeito de erros constantes – interferências – e erros proporcionais – efeito de matriz – podem acontecer ao mesmo tempo. Quando se detecta qualquer um destes problemas, eles podem ser resolvidos pelo método da adição de padrão, análise de múltiplos elementos ou por mudança no pré-tratamento, separação ou detecção. Possíveis problemas ocorridos durante a preparação da amostra pode afectar a exactidão do método (Guia RELACRE nº13, 2000).

### 3.2.2 Quantificação do analito

Em análise quantitativa, a calibração é um processo pelo qual a intensidade é relacionada com uma concentração conhecida (Guia RELACRE nº13, 2000), que geralmente apresenta uma relação linear.

Por norma, é preparada uma solução padrão-mãe. A partir desta, são preparados padrões com diferentes concentrações. Para obter a curva de calibração com o intervalo de confiança, devem ser preparadas 3 séries de padrões (cada série tem 10 padrões), e estes serão lidos independentemente.

O procedimento a utilizar é resumidamente o seguinte:



O cálculo do coeficiente de correlação ( $r$ ), é um dos parâmetros que avalia a calibração analítica. As curvas de calibração devem ter valores de coeficientes de correlação superiores a 0,995 (Guia RELACRE nº13, 2000).

A linearidade é a capacidade de um método analítico em produzir resultados que sejam directamente proporcionais à concentração do analito na amostra, numa determinada gama de concentração. A linearidade do método analítico pode ser observada pelo gráfico do sinal (intensidade do pico) em função da concentração do analito e/ou determinada a partir da equação de regressão linear, obtida pelo método dos mínimos quadrados (Guia RELACRE nº13, 2000).

O método pode ser considerado como livre de tendências (unbiased) se a recta de regressão linear contiver a origem. Para verificar os desvios de linearidade, faz-se a determinação dos resíduos entre os valores medidos e os valores calculados a partir da equação da recta de regressão (Eurachem, 2000).

Para qualquer método quantitativo, existe uma gama de concentração do analito onde é possível fazer a quantificação. No limite inferior dessa gama, os factores limitantes são os valores do limite de detecção e de quantificação. Nos limites superiores

os factores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição, neste caso concreto, dependem da capacidade de resposta do ICP-AES. Dentro da gama de trabalho, tem que existir uma gama de resposta linear, isto é, a resposta do sinal tem que apresentar uma relação linear com o analito. A faixa linear de trabalho de um método de ensaio é o intervalo entre os níveis inferiores e superiores de concentração do analito, no qual se irá demonstrar ser possível a quantificação com precisão, exactidão e linearidade exigidas, sob condições específicas do ensaio. A gama linear é definida como a gama de concentrações onde a sensibilidade permanece constante, sendo expressa nas mesmas unidades do resultado obtido (Guia RELACRE nº13, 2000). A gama de trabalho deve abranger toda a faixa de concentração para a qual o ensaio vai ser usado e, de preferência, a concentração esperada da amostra deve estar situada no centro da gama de trabalho (Guia RELACRE nº13, 2000).

Quando um método envolve a representação de uma curva de calibração, a gama de trabalho pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade das variâncias.

#### **3.2.2.1 Limite de detecção e limite de quantificação**

Quando se efectua uma análise em que a amostras contem baixos níveis de analito (com por exemplo, análise de elementos vestigiais), é muito importante conhecermos o menor valor de concentração do analito que se consegue detectar pelo método (Guia RELACRE nº13, 2000).

Podemos distinguir entre limite de detecção do equipamento (LDE), que é a concentração do analito que produz um sinal de 3 a 5 vezes a razão sinal/ruído do equipamento, e limite de detecção do método (LDM), que é a concentração mínima de um elemento medido e declarada com 95 ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. Para determinar o limite de detecção analisa-se o branco, efectuando pelo menos 10 leituras.

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade. Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 vezes o desvio padrão. Na prática, normalmente, corresponde ao padrão de calibração mais baixo (excluindo o branco) (Guia RELACRE nº13, 2000).



### 3.2.3 Sensibilidade

A sensibilidade avalia a variação da resposta (intensidade do pico) em função da concentração do analito, sendo expressa pela inclinação da recta de regressão linear (Guia RELACRE nº13, 2000). A sensibilidade pode ser definida como a razão entre o acréscimo do valor lido  $\Delta L$  e a variação da concentração  $\Delta C$ , correspondente aquele acréscimo.

$$Sens = \frac{\Delta L}{\Delta C}$$

Se a curva de calibração for definida através de um modelo linear, a sensibilidade vai ser constante na gama de trabalho (Guia RELACRE nº13, 2000).

### 3.2.4 Precisão

A precisão avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (Guia RELACRE nº13, 2000). No desenvolvimento deste trabalho, optou-se por estudar preferencialmente a precisão entre amostras, para minimizar os efeitos de matriz.

As duas maneiras mais comuns de expressar a precisão é por meio da repetibilidade e reprodutibilidade. Tanto a reprodutibilidade como a repetibilidade dependem da concentração do analito, sendo deste modo importante determiná-las para diferentes gamas de concentrações. Em casos relevantes, a relação entre a precisão e a concentração deve ser estabelecida (Guia RELACRE nº13, 2000).

Primeiramente é testado se existem valores anómalos, através do Teste de Grubbs. Para verificar se existem valores anómalos, primeiro ordenam-se os valores da concentração, por ordem crescente, para testar se o valor de concentração mais elevado e o valor de concentração mais baixo são anómalos. Se existirem valores anómalos, estes têm de ser abolidos e efectuar-se novamente o teste até não haver valores anómalos. Após este processo é necessário testar se os dois maiores e os dois menores valores observados são anómalos. Para isso, calcula-se a média e o desvio padrão excluindo os dois últimos e os dois primeiros valores. Efectua-se novamente o teste Grubbs, dividindo o desvio padrão do conjunto pelo desvio padrão obtido excluindo os dois valores.

#### **3.2.4.1 Repetibilidade, reprodutibilidade e precisão intermédia**

Repetibilidade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma amostra (ou padrão), efectuadas sob as mesmas condições de medição, tal como, mesmo procedimento de medição, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local e repetições num pequeno intervalo de tempo (Guia RELACRE nº13, 2000). A repetibilidade pode ser expressa em termos da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição de pequenas concentrações à solução do branco. O limite de repetibilidade dá-nos a capacidade para decidir se a diferença entre duplicados de uma amostra, sob as condições de repetibilidade, é significativa (Guia RELACRE nº13, 2000).

Reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, ou padrão, efectuada sob condições variadas de medição, tais como, diferentes laboratórios, diferentes operadores, diferentes equipamentos e/ou épocas diferentes. O limite de reprodutibilidade dá-nos a capacidade para decidir se a diferença entre duplicados de uma amostra, sob as condições de reprodutibilidade, é significativa (Guia RELACRE nº13, 2000).

A precisão intermédia refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas variando uma condição, tal como, diferentes analistas, diferentes equipamentos, diferentes épocas ou com/sem verificação da calibração. Esta medida de precisão é a mais aconselhável de utilizar, uma vez que representa melhor a variabilidade dos resultados no laboratório. Para determinar a precisão intermédia de um método efectuam-se 'n' medições por diversas vezes, ou um ensaio único, sobre a mesma amostra, em condições predefinidas. Este procedimento é repetido sobre outras amostras, abrangendo diferentes níveis de concentração. Existem diversos métodos para determinação e controlo deste parâmetro de qualidade, tal como, as cartas de controlo de amplitude, que podem ser utilizadas para réplicas, para duplicados das amostras e para padrões estáveis ao longo do tempo (Guia RELACRE nº9, 2000; Guia RELACRE nº13, 2000).

### 3.2.5 Testes de recuperação

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras, às quais são adicionados volumes de soluções com concentrações conhecidas (spike) (Guia RELACRE nº13, 2000).

## 3.3 Validação Directa

### 3.3.1 Exactidão e tendência

A validação directa avalia a exactidão do método de ensaio, sendo definida como a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceite como convencionalmente verdadeiro. A exactidão de uma série de resultados de ensaios depende da combinação de componentes de erros aleatórios e de erros sistemáticos (tendência) (Eurachem, 2000; Guia RELACRE nº13).

A determinação da tendência em relação aos valores de referência apropriados é importante ao nível da rastreabilidade dos padrões. A tendência pode ser expressa como recuperação analítica. A tendência deve ser corrigida ou então, devemos demonstrar que esta é desprezível (Eurachem, 2000).

Os processos normalmente utilizados, para avaliar a exactidão de uma metodologias, são:

- 1) Utilização de materiais de referencia certificados (MRC)
- 2) Participação em ensaios inter-laboratoriais
- 3) Realização de testes comparativos

Na ausência de MRC, deve ser utilizado um padrão preparado pelo laboratório para ser analisado.

Sempre que for possível, é indicado o uso de materiais de referência certificados para o processo de validação de um método de ensaio. Um MRC possui um valor de concentração para cada parâmetro e uma incerteza associada. Estes servem para avaliar o desempenho do laboratório (Relatório Técnico 64770, 2003). O valor obtido na análise de um MRC deve ser comparado com o valor certificado, determinando-se assim, o erro e a exactidão da análise. Quando o valor medido não estiver dentro do intervalo de incerteza indicado para o valor certificado, o laboratório deve procurar as causas desse desvio e tentar eliminá-las (Guia RELACRE nº13, 2000).

Na avaliação da exactidão utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório (média e desvio padrão de diversos ensaios em duplicado), devem ser comparados com os valores certificados do material de referência, usando para esta comparação diversos processos, entre os quais:

- Erro relativo
- Teste de hipóteses
- Índice  $z$  ( $z$  score)
- Erro normalizado

Nos processo de comparação, se não forem obtidos resultados satisfatórios, deve ser elaborado um plano para verificar e corrigir as causas, para posteriormente reavaliar o ensaio.

O erro relativo exprime a componente de erros sistemáticos, avaliando a exactidão do método de ensaio. Como cada Laboratório é que define qual o grau de exigência, em termos de exactidão do método, para este trabalho definiu-se que o valor do erro relativo deve ser sempre inferior a 10%.

O Laboratório deve avaliar e averiguar a existência de erros sistemáticos associados ao método utilizado. Para avaliarmos este tipo de erros, recorremos ao teste de hipóteses (Guia RELACRE nº13, 2000).

Outro modo de avaliar o desempenho do Laboratório, utilizando um MRC, é através da determinação do factor  $Z$ . A avaliação é feita segundo o Guia ISO/CEI 43, de acordo com os resultados obtidos. Se o  $|Z|$  – score for inferior ou igual a 2, o ensaio é satisfatório, se o  $|Z|$  – score estiver entre 2 e 3 (inclusive), o ensaio é questionável e se o  $|Z|$  – score for superior a 3 o ensaio é insatisfatório (Guia RELACRE nº13, 2000; Relatório Técnico 64770, 2003).

### 3.3.2 Cartas de controlo (CC)

A elaboração de uma CC depende do método de ensaio, da existência ou não de padrões e de material de referência certificados e da posterior utilização que se quer dar aos resultados. São muito utilizadas em condições de rotina dos métodos e sempre que seja possível repetir uma determinação de padrões de controlo ou de amostras de teores conhecidos, em cada sessão de trabalho e por cada lote de amostras (Guia RELACRE nº9, 1998).

Um processo estatístico está sob controlo quando a exactidão e a precisão dos resultados se mantêm, produzindo resultados cujos valores médios e os respectivos desvios padrão são previsíveis, quando aplicado repetidamente ao mesmo material, ao

longo do tempo. Quando estamos na presença deste facto, o método está sujeito, apenas, a erros aleatórios, provenientes de diversas causas, inerentes ao sistema de medição. Uma carta de controlo indica-nos quando os resultados analíticos estão a ser afectados por um erro. Quando isto acontece, é importante procurar, identificar e eliminar esse erro, para que não se torne uma fonte de erro sistemático (Guia RELACRE nº9, 1998; Miller *et al.*, 2000).

Para a elaboração das cartas de controlo, é conveniente utilizar valores de concentração determinados em diferentes dias. Estas leituras deverão ser efectuadas com material de referência certificado. As CC permitem visualizar a evolução e controlar continuamente os resultados obtidos nos métodos que são praticados internamente. Além disso, quando as cartas de amplitude, amplitude móveis e de duplicados de amostras são aplicáveis, funcionam como um meio de determinação e controlo da precisão intermédia de cada método (ISO 5725/6). Neste trabalho serão abordadas 3 tipos de cartas de controlo que são (Guia RELACRE nº9, 1998; Miller *et al.*, 2000):

***Cartas de médias ou de indivíduos:*** representam ao longo do tempo um determinado parâmetro, ou uma média, em função do teor de analito.

- **Linha Central** – linha que corresponde à média das leituras efectuadas ou à média dos desvios.
- **Limite superior/inferior de controlo** – linha que corresponde ao valor da linha central acrescida/diminuída de  $3s$  (onde  $s$  representa o desvio padrão da grandeza a ser controlada).
- **Limite superior/inferior de alerta** – muitas vezes é necessário definir uma linha que alerte o analista que poderá estar numa zona de perigo. Normalmente define-se esta linha a partir da linha central acrescida/diminuída de  $2s$ .

***Cartas de amplitude ou de amplitude móveis:*** nesta carta faz-se a representação, ao longo do tempo, da diferença de valores entre os vários ensaios repetidos (dois ou mais) do mesmo material, ou de materiais diferentes, mas dentro de uma determinada gama de concentrações (Guia RELACRE nº9, 1998; Miller *et al.*, 2000).

Nestas cartas, normalmente existem 3 linhas de apoio, são elas:

**Linha central (R)** – esta linha corresponde à média das leituras efectuadas ou à média dos desvios determinados.

**Linha de aviso (LA)** – esta linha corresponde a  $2,512$  vezes a linha central (R)

**Linha de controlo (LC)** – esta linha corresponde a  $3,267$  vezes a linha central (R) (Guia RELACRE nº9, 1998).

Se um ponto exceder os limites de controlo/rejeição devem-se repetir as análises. Se durante a repetição da análise, se verificar que o novo ponto se encontra dentro dos limites de controlo/rejeição, prosseguir com a análise e aceitar os seus resultados. Se durante a repetição da análise, se verificar que o novo ponto se encontra fora dos limites de controlo/rejeição, interromper a análise fazendo novamente uma calibração e elaborar um plano para a resolução do problema (Guia RELACRE nº9, 1998; Miller *et al.*, 2000). Quando 7 pontos consecutivos evidenciarem tendências crescentes ou decrescentes, deve ter-se em atenção a localização do ponto seguinte: se o ponto seguinte quebrar esta tendência, continuar e aceitar os resultados da análise; se o ponto seguinte mantiver a mesma tendência, interromper as análises e elaborar um plano para a resolução do problema (Guia RELACRE nº9, 1998). Este tipo de carta de controlo indica a dispersão dos valores, de maneira a conseguir-se controlar a precisão dos resultados.

***Cartas das somas cumulativas:*** para efectuar o cálculo da soma cumulativa é necessário conhecer o valor de referência (pode ser um padrão ou um material de referencia com valor certificado) e somar continuamente os desvios observados (é necessário ter muita atenção aos sinais dos desvios). Após somar os desvios, constrói-se uma máscara em V (V-mask), a qual serve para controlar os desvios sabendo-se, assim, se algum ponto está fora de controlo. Normalmente o segmento horizontal corresponde à distância de dois pontos na carta, e o cone tem um ângulo de abertura, no máximo, de 60° (isto é, 30°+30°). A interpretação é feita com base nesta máscara em V, colocando-se a ponta esquerda do segmento horizontal sobre o ponto a controlar e verificando se os pontos anteriores estão dentro do cone. Se os pontos estiverem dentro do cone, então pode-se afirmar que o processo está sobre controlo; caso isto não aconteça, o ponto que estiver fora do cone indica onde o processo saiu fora de controlo. Quando algum ponto sai fora de controlo é necessário exercer acções correctivas e recomeçar a carta (Guia RELACRE nº9, 1998; Miller *et al.*, 2000).



## **4. METODOLOGIAS E PARÂMETROS INSTRUMENTAIS**



## 4.1 Lavagem do material

O material usado no laboratório, de PTFE (politetrafluoretileno) ou de vidro, é previamente lavado com detergente DECON a 3% e seguidamente lavado com água da torneira. Após este processo, é colocado nos frascos uma solução de ácido nítrico a 50%, permanecendo assim durante um mínimo de 3 dias. Depois os frascos são lavados com água ultra-pura pelo menos 5 a 6 vezes. A secagem do material é feita deixando os frascos de boca para baixo.

Para a determinação de elementos vestigiais é importante que não haja contaminações nem perdas de elementos que se queiram analisar por fenómenos de adsorção. Pó no ambiente do laboratório, impurezas nos reagentes e impurezas no material de laboratório, o qual poderá estar em contacto com a amostra, são fontes potenciais de contaminações. Frascos onde vai ser recolhida a amostra podem introduzir erros positivos ou negativos na medição de elementos vestigiais.

## 4.2 Preparação das soluções-padrão

Para a preparação das soluções-padrão para efectuar a validação, primeiramente preparou-se uma solução-padrão mãe multi-elementar, a partir de soluções-padrão mono-elementares, com os elementos de interesse para o processo de validação.

Para um frasco de PTFE de 250 mL, medir rigorosamente, para cada elemento, os volumes apresentados na tabela 3. Todas as soluções-padrão mono-elementares utilizadas para preparar a solução-padrão mãe são da *Inorganic Venture*, apresentando uma concentração de 1000 mg/L e o ácido nítrico utilizado é da Merck a 65% com grau de pureza p.a. Adicionar 150 mL de água ultra-pura (nesta água todos os metais devem ter uma concentração inferior a 1ng/L). Adicionar 5 mL de ácido nítrico a 65% p.a., de modo a que a solução final fique acidificada a 2%. Perfazer o volume com água ultra-pura.

Na tabela 3 são apresentados os elementos de interesse para o estudo da validação e a respectiva concentração da solução-padrão mãe.

**Tabela 3 - Concentração dos elementos a validar presentes na solução-padrão mãe**

<i>Elemento</i>	<i>Volume a medir (mL)</i>	<i>Concentração da Solução-Padrão (mg/L)</i>	<i>Concentração da Solução-Padrão multi-elementar (mg/L)</i>
Fe	0.500	10000	20.0
Mn	2.50	1000	10.0
Zn	25.0	1000	100
Cr	2.50	1000	10.0
Ni	2.50	1000	10.0
Ca	5.00	10000	200
Mg	5.00	10000	200
Na	5.00	10000	200
<b>K</b>	5.00	10000	200

Após a preparação da solução-padrão mãe, foram preparados 9 soluções-padrão, a partir desta, em balões de diluição de 200.0 mL. Para a preparação de cada solução-padrão, foi medido rigorosamente, 0.100 mL, 0.200 mL, 0.300 mL, 0.400 mL, 0.500 mL, 0.600 mL, 0.700 mL, 0.800 mL e 1.000 mL, respectivamente para P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9. Adicionou-se cerca de 50 mL de água ultra-pura e 4.0 mL de ácido nítrico, de modo a que a solução fique acidificada a 2%, e perfez-se o volume até ao traço com água ultra-pura. Na tabela 4 é apresentada a concentração referente a cada padrão. Todas as soluções-padrão foram preparadas e analisadas em triplicado.

**Tabela 4 - Concentração das soluções padrão usadas para estabelecer a curva de calibração**

<i>Elemento</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Ni</i>
<i>Sol. Padrão</i>	<i>(mg/L)</i>	<i>(mg/L)</i>	<i>(mg/L)</i>	<i>(mg/L)</i>	<i>(mg/L)</i>	<i>(mg/L)</i>	<i>(mg/L)</i>	<i>(mg/L)</i>	<i>(mg/L)</i>
<b>P0</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>P1</b>	0.020	0.010	0.100	0.010	0.200	0.200	0.200	0.200	0.010
<b>P2</b>	0.040	0.020	0.200	0.020	0.400	0.400	0.400	0.400	0.020
<b>P3</b>	0.060	0.030	0.300	0.030	0.600	0.600	0.600	0.600	0.030
<b>P4</b>	0.080	0.040	0.400	0.040	0.800	0.800	0.800	0.800	0.040
<b>P5</b>	0.100	0.050	0.500	0.050	1.00	1.00	1.00	1.00	0.050
<b>P6</b>	0.120	0.060	0.600	0.060	1.20	1.20	1.20	1.20	0.060
<b>P7</b>	0.140	0.070	0.700	0.070	1.40	1.40	1.40	1.40	0.070
<b>P8</b>	0.160	0.080	0.800	0.080	1.60	1.60	1.60	1.60	0.080
<b>P9</b>	0.200	0.100	1.00	0.100	2.00	2.00	2.00	2.00	0.100

### 4.3 Preparação de amostras

A preparação de todas as amostras, independentemente das diferentes análises, foi realizada de acordo com o método 29 da EPA para a análise de elementos metálicos e da ISO 11885,1996 (E) para a determinação de 33 elementos por plasma acoplado indutivamente – espectrofotometria de emissão atômica, para a análise de águas (ISO 11885, 1996).

O método utilizado permite determinar 33 elementos em diferentes tipos de água, tal como em água para o consumo Humano, água de rios, entre outros. Os elementos que podem ser determinados a partir do método são: alumínio, antimónio, arsénio, bário, berílio, bismuto, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, crómio, enxofre, estanho, estrôncio, ferro, fósforo, lítio, magnésio, manganês, molibdénio, níquel, potássio, prata, selénio, silício, sódio, titânio, tungsténio, vanádio, zinco e zircónio (ISO 11885, 1996).

Sempre que se quer analisar novas amostras ou amostras com matrizes complicadas, é necessário fazer alguns testes para obter informação acerca da concentração dos elementos em estudo. Se a concentração de analito for suficientemente alta, ou seja, 10x o limite de detecção instrumental após a diluição, uma análise efectuada da diluição necessita de ser concordante em 5% com a determinação original (ou com um valor limite de controlo aceitável estabelecido previamente para determinada matriz) (ISO 11885, 1996).

Por vezes, é necessário recorrer a uma calibração pela técnica de adição padrão – é adicionado um reforço (spike) à solução original a um nível mínimo de 10x o limite de detecção instrumental (máximo 100x) a qual tem que apresentar uma recuperação entre 80 a 120%, ou um valor limite de controlo aceitável estabelecido previamente para determinada matriz. Se não resultar, podemos suspeitar de problemas relacionados com efeitos de matriz. A utilização da técnica de adição padrão para este tipo de análise pode, normalmente, compensar o efeito de matriz (ISO 11885, 1996).

O pH das amostras é ajustado a 2 utilizando uma solução de  $\text{HNO}_3$ , para minimizar os problemas de adsorção.

### 4.4 Controlo de qualidade

Para verificar se os valores obtidos através da análise por ICP-AES têm qualidade analítica, introduzem-se dois padrões no início da análise e por cada 10 amostras efectua-se a medição de uma réplica, de um duplicado e de uma solução spike, medindo novamente a concentração de todas as soluções padrão. Assim, pode-se verificar se as

concentrações dos padrões se mantêm constante ao longo de toda a análise. Quando é possível, utiliza-se material de referência certificado (MRC) (ISO 11885, 1996).

Os parâmetros necessários para se considerar que se tem um bom controlo de qualidade são:

*Solução branco* – o resultado do branco de calibração tem que ser inferior a três vezes o limite de detecção do aparelho.

*Sensibilidade* – o valor da concentração da solução padrão não se pode desviar mais de 10% do valor real.

*Interferências* – o valor do “background” e das interferências espectrais não podem exceder três vezes o limite de detecção instrumental. Se for introduzido um factor de correcção, este não deve diferir mais de 20%.

*Recuperação* – a solução spike deve apresentar uma recuperação entre os 80 e os 120%.

*Réplicas* – a réplica consiste na medição de uma amostra que já foi lida anteriormente. Normalmente a réplica é feita da mesma amostra com que se faz o spike. A réplica é feita para garantir que as concentrações do elemento a analisar estão a ser medidas correctamente e os valores não devem diferir mais de 10%.

Para este trabalho, foram utilizados materiais de referência certificados (MRC) fornecidos pela RELACRE. A RELACRE é um organismo certificado, que juntamente com o IPQ (Instituto Português da Qualidade), prepara amostra de águas naturais que são distribuídas juntamente com uma solução de reforço, de modo a que os laboratórios tenham uma ferramenta de controlo de qualidade externa permitindo, assim, avaliar o seu desempenho.

## 4.5 Parâmetros de operação do IPC-AES

O equipamento usado para a realização deste trabalho é da marca Jobin Yvon e modelo 70 Plus e foi adquirido no ano 1989. O equipamento está instalado no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro.

Os fluxos de gás (Ar) normalmente usados no ICP-AES são:

Carrier gás aerossol: 3 mL/min

Coating gás gainage: 2 mL/min

Plasma P1: 16 mL/min

Pressão: 2.6 Bar.

Na tabela 5 são apresentados os parâmetros de leitura de cada elemento.

**Tabela 5 - Parâmetros relativos à medição de cada elemento**

<i>Elemento</i>	$\lambda$ (nm)	<i>MEASUREMENT</i>					
		Tempo (s)	HV (V)	Inc. entre pontos (nm)	Pontos para o cálculo do pico	Tamanho da janela (nm)	Modo (*)
Zinco	213.856	0.500	625	0.0026	5	0.0104	2
Níquel	231.604	0.750	625	0.0025	5	0.0101	2
Ferro	238.204	0.500	625	0.0025	5	0.0100	2
Manganês	257.610	0.500	625	0.0024	5	0.0095	2
Crômio	267.716	0.750	625	0.0019	5	0.0077	2
Magnésio	285.213	0.500	625	0.0026	5	0.0103	2
Cálcio	422.673	0.500	625	0.0035	5	0.0140	2
Sódio	589.592	0.500	625	0.0036	5	0.0143	2
<b>Potássio</b>	760.490	0.500	625	0.0031	5	0.0122	2

(\*) O modo 2 significa que a determinação exacta da intensidade é feita através de uma curva gaussiana.

## **5. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS PARA A ANÁLISE DE ÁGUAS POR ICP-AES: RESULTADOS**

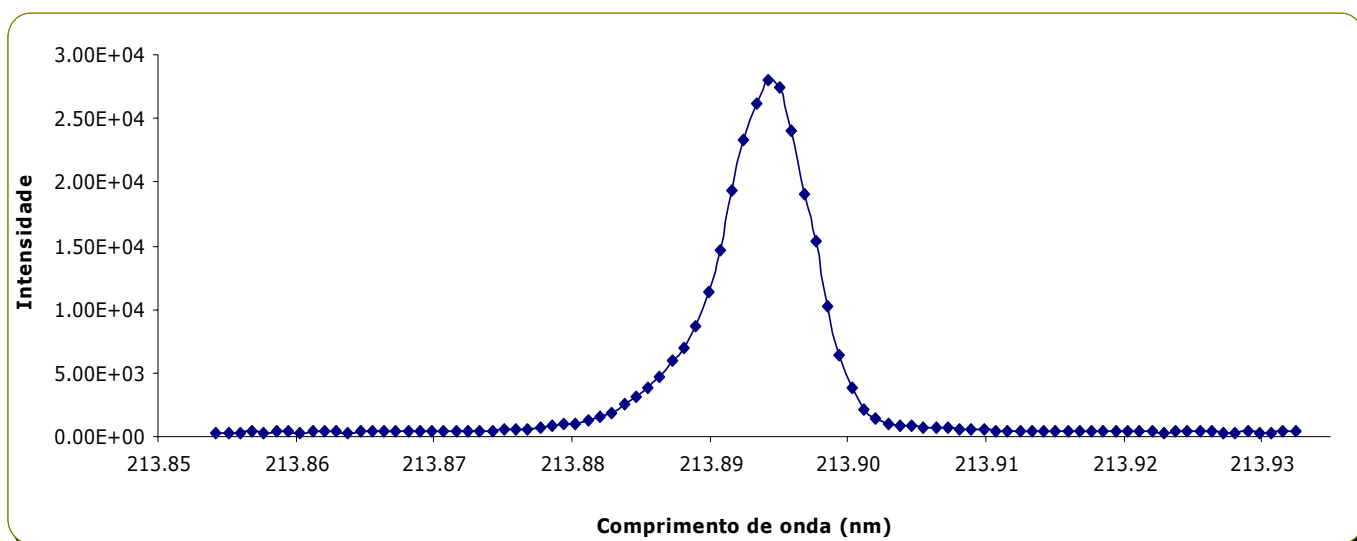
## 5.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da validação do método de quantificação de Zinco em águas. Uma vez que o tratamento dos resultados é similar para os restantes elementos, estes são apresentados nos Anexos I, II, III, IV, V, VI, VII e VIII, respectivamente para os elementos Crómio, Níquel, Ferro, Manganês, Magnésio, Cálcio, Sódio e Potássio.

### 5.1.1 Validação para a quantificação de Zinco em águas

#### 5.1.1.2 Validação Indirecta

Apresentam-se de seguida os resultados da validação directa referentes ao elemento Zinco. Antes de se iniciar o processo de calibração, tem que se procurar o pico correspondente ao elemento em estudo (autosearch). Apresenta-se na figura 6 o pico referente ao elemento Zinco.



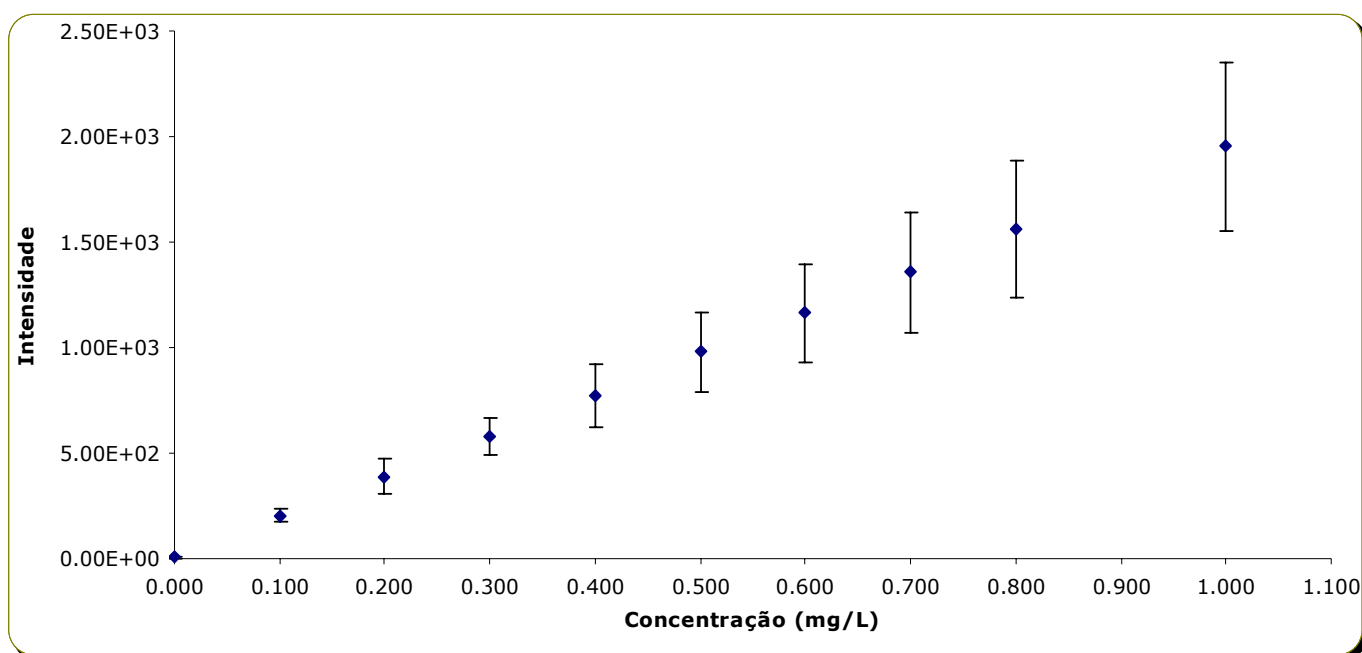
**Figura 6 - Autosearch referente ao Zinco ( $\lambda = 213.86$  nm)**

Após encontrar o pico do elemento prossegue-se para a calibração do aparelho. Na tabela 6, são apresentados os valores da intensidade para cada concentração e o respectivo desvio padrão e intervalo de confiança.

**Tabela 6 - Intensidade do sinal em função da concentração**

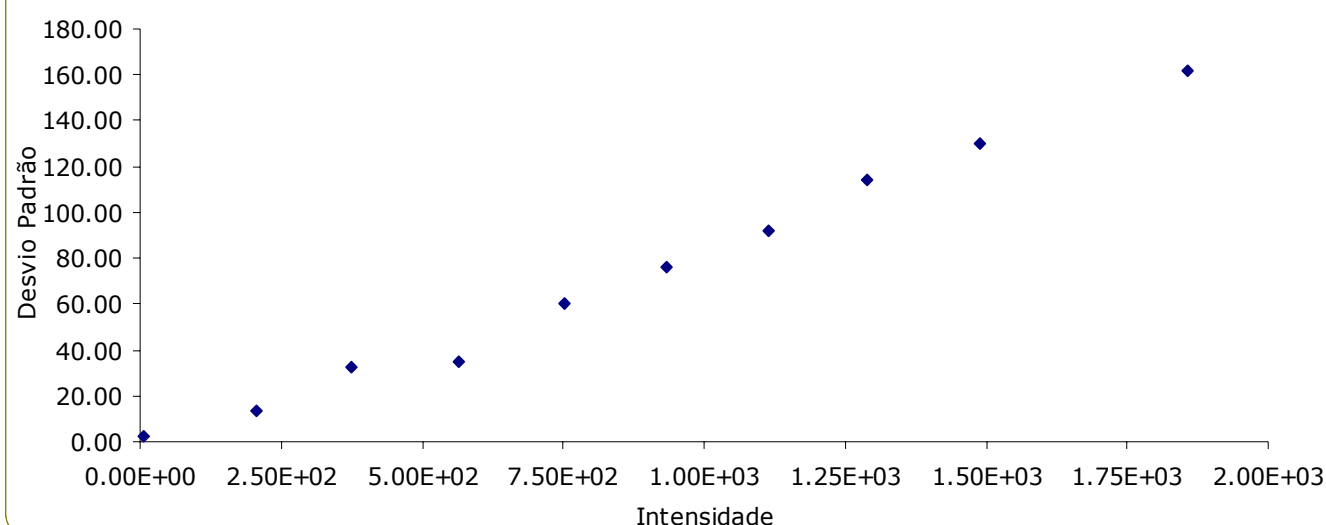
Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	5.49	7.14	2.96	5.20	2.10	5.49±2.10
0.100	206	193	220	206	13.4	206±13.4
0.200	375	368	427	390	32.2	375±32.2
0.300	565	552	617	578	34.6	565±34.6
0.400	751	723	838	771	60.1	751±60.1
0.500	935	934	1.07E+03	979	76.3	935±76.3
0.600	1.11E+03	1.11E+03	1.27E+03	1.16E+03	92.2	1.11E+03±92.2
0.700	1.29E+03	1.29E+03	1.49E+03	1.36E+03	114	1.29E+03±114
0.800	1.49E+03	1.49E+03	1.71E+03	1.56E+03	130	1.49E+03±130
1.000	1.86E+03	1.86E+03	2.14E+03	1.95E+03	162	1.86E+03±162

De seguida é apresentada a variação da intensidade vs. concentração (figura 7), onde se pode observar que existe uma relação linear entre estes dois parâmetros.

**Figura 7 - Intensidade vs. concentração e respectivo intervalo de confiança**

Na figura 8, pode-se observar a relação entre o desvio padrão e a intensidade. Podemos observar pela figura 8 que existe uma relação linear entre a intensidade e o desvio padrão, para diferentes concentrações.





**Figura 8 - Desvio padrão em função da intensidade**

#### 5.1.1.2.1 Recta de calibração

Antes de se efectuar a recta de calibração, aplica-se o teste  $t$  para avaliar quais ou pontos que pertencem, ou não, à recta de calibração.

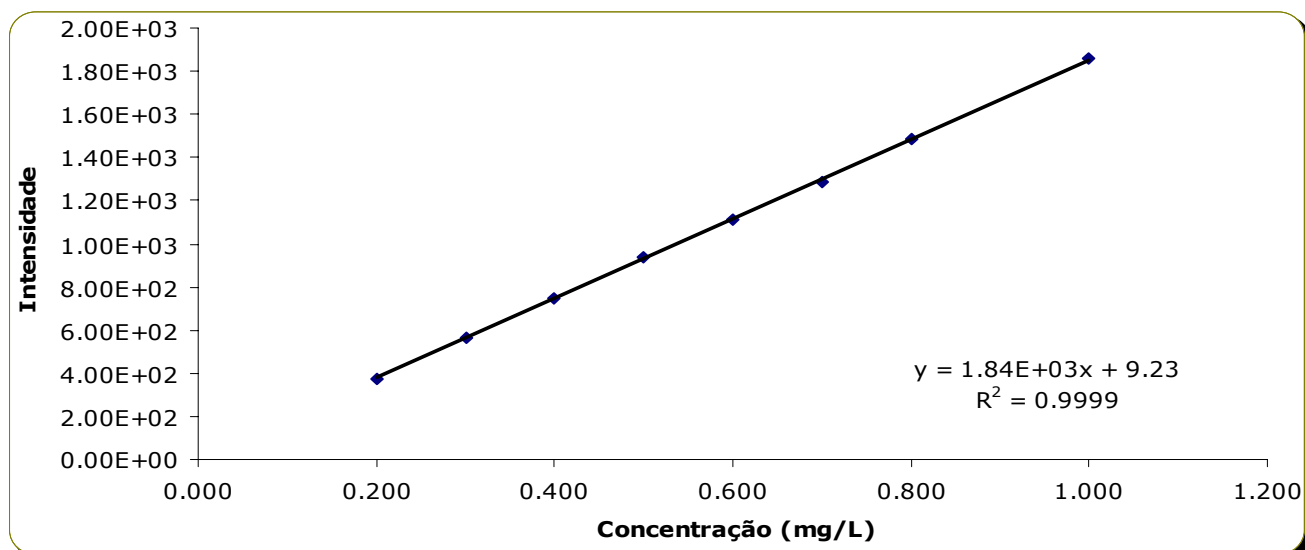
Na tabela 7, é apresentado o valor do teste  $t$ , para confirmar se o ponto pertence ou não à recta.

**Tabela 7 -Teste de hipóteses (Teste  $t$ )**

Concentração (mg/L)	Intensidade	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio Padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0.000	5.49	-5.81	0.35	-28.8	O ponto não pertence à recta
0.100	206	10.0	2.24	7.76	O ponto não pertence à recta
0.200	375	-4.54	2.75	-2.85	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.300	565	1.65	4.03	0.710	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.400	751	3.07	7.88	0.675	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.500	935	2.42	10.6	0.396	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.600	1.11E+03	-3.32	10.5	-0.547	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.700	1.29E+03	-10.2	10.4	-1.70	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.800	1.49E+03	3.00	12.6	0.413	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.000	1.86E+03	3.72	13.3	0.485	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto

Como se pode ver na tabela 7, o P0 e P1 não pertencem à recta, uma vez que ao fazer o teste  $t$  para estes padrões, o valor para o  $t_{\text{calculado}}$  é superior ao  $t_{\text{tab}}$ , rejeitando assim a hipótese de estes pertencerem à recta.

Procede-se então à determinação da curva de calibração, sem contar com os dois primeiros pontos, como representado na figura 9.



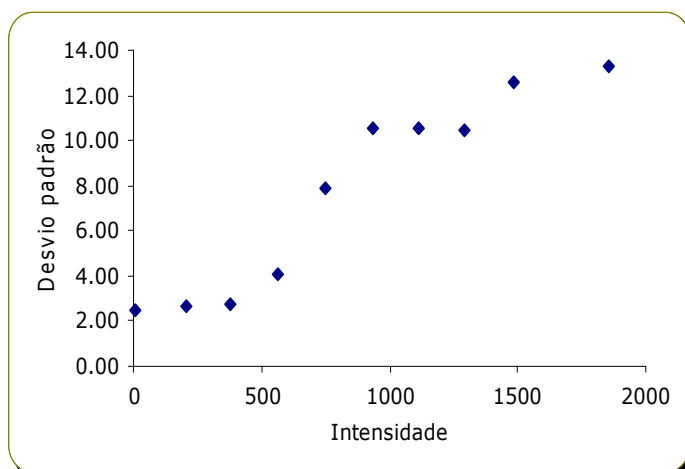
**Figura 9 - Curva de calibração para o Zinco**

Na tabela 8 são apresentados os parâmetros da curva de calibração para o Zinco:

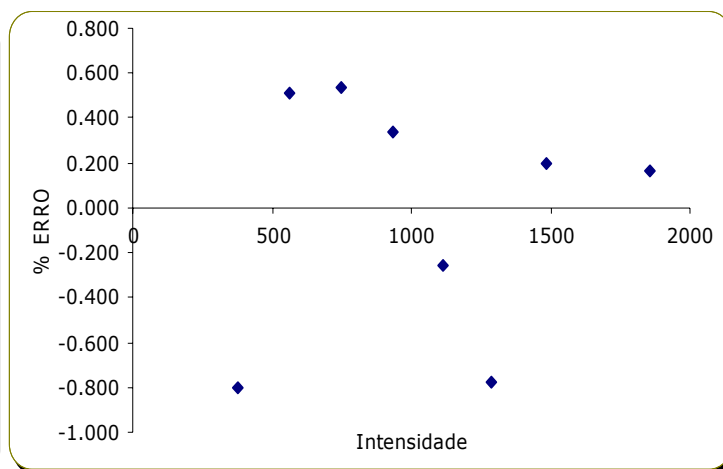
**Tabela 8 - Parâmetros da recta de calibração**

Declive	1.84E+03 ± 7.12	sy/x =	2.18
Ordenada na Origem	9.23 ± 4.38	sm =	3.09
Coeficiente de Correlação	0.99995 > 0.995	sb =	1.90
Sensibilidade	1.84E+03 mg/L	s xo =	0.002

Nas figuras 10 e 11 estão apresentadas o desvio padrão relativo e a percentagem do erro em função da intensidade, respectivamente.



**Figura 10 - Intensidade vs. desvio padrão**



**Figura 11 - Intensidade vs. erro (%)**

De seguida é avaliada a diferença entre a intensidade lida e a intensidade estimada, relativamente à intensidade estimada. Na figura 12 apresenta-se o gráfico dos resíduos.

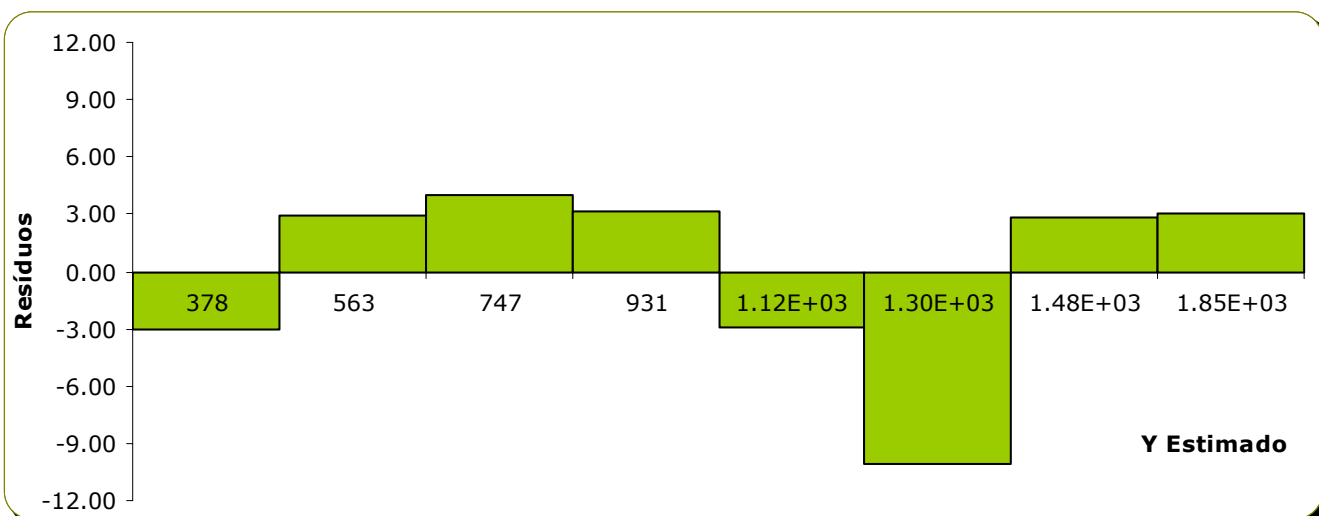


Figura 12 - Gráfico de Resíduos para o Zinco

#### 5.1.1.2.2 Linearidade

A linearidade é um parâmetro que estuda o tipo de função de calibração. Testa-se, assim, se a função de calibração relativamente ao elemento Zinco é linear ou não.

$S_{yy} =$	1.70E+06
$S_{y/x} =$	2.18
Número Pontos	8.00

$$DS^2 = -1.44E+13$$

$$PG = -5.00$$

$$F_{\text{tab}} = 5.35 > 5.00 - \text{A função de calibração é Linear}$$

#### 5.1.1.2.3 Coeficiente de variação do método (CV m)

$S_{\text{método}}$	0.001
$CV_m =$	0.21 %

O desvio padrão do método ( $S_m$ ) é uma medida que visa avaliar a qualidade do trabalho do analista. Como se pode observar, neste caso e para o elemento zinco, tanto o desvio padrão do método como o coeficiente de variação do método ( $CV_m$ ) apresentam valores relativamente pequenos, pelo que se pode inferir que há uma boa qualidade do trabalho.

#### 5.1.1.2.4 Correlação linear

Para avaliar a correlação entre os nossos valores, aplica-se o teste t.

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$$t_{\text{calculado}} = 282$$

Como o valor do  $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$  ( $t_{0.05; 6} = 2.45$ ), pode-se inferir com um grau de confiança de 95% que os resultados apresentam uma boa correlação linear.

#### 5.1.1.2.5 Coeficiente de qualidade de calibração (CQC)

O coeficiente de qualidade de calibração é uma ferramenta muito útil para testar a qualidade do ajuste dos dados da calibração. Este parâmetro baseia-se na repetibilidade do método de análise, sendo valores de CQC iguais ou inferiores a 5% considerados como bastante aceitáveis (Rosa *et al*, 2001).

$$CQC = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{y_i} \right)^2}{n-1}} * 100$$

$$CQC = 0.5 \%$$

#### 5.1.1.2.6 Gama de trabalho

Na tabela 9 estão apresentados as leituras efectuadas ao primeiro e último padrão, para se ajustar a gama de trabalho.

**Tabela 9 - Intensidade do sinal para o primeiro e último padrão**

<i>j</i> (Leituras)	$y_{1,i}$	$y_{2,i}$
1	397	2.07E+03
2	406	2.04E+03
3	405	2.06E+03
4	411	2.09E+03
5	412	2.04E+03
6	404	2.08E+03
7	412	2.04E+03
8	413	2.07E+03
9	402	2.08E+03
10	402	2.07E+03
$y$ , Média	407	2.06E+03
$S^2_1$ e $S^2_2$	25.8	375
<b>PG</b>	<b>14.57</b>	<b>&gt; 5.35</b>

Se  $PG \leq F$ : a diferença entre as variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada.

Se  $PG > F$ : a diferença entre as variâncias são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao 1º e último padrão permitam obter  $PG \leq F$ .

Como se pode ver pela tabela 9, a homogeneidade de variâncias não foi comprovada. Isto quer dizer que existem diferenças significativas entre a variabilidade no padrão mais baixo e a variabilidade no padrão mais alto. Este teste é elaborado para provar que a variabilidade no padrão mais baixo é igual à variabilidade no padrão mais alto. Mas como se pode observar pela tabela 9, o valor de intensidade é diferente quando comparamos o padrão mais baixo e o padrão mais alto, ou seja, o padrão mais alto é superior uma ordem de grandeza relativamente ao padrão mais baixo. Este facto pode também ser observado na figura 8 que representam o desvio padrão em função da intensidade. Se a regressão fosse linear, com base no método dos mínimos quadrados, o desvio teria de ser constante para todos os padrões. Isto significa que o desvio padrão associado aos valores de concentração aumenta à medida que a concentração aumenta.

Dada esta grande diferença nos valores médios de intensidade para os dois padrões e visto este teste comparar cegamente as variâncias dos respectivos padrões, não se consegue ajustar a gama de trabalho através deste teste. Sendo assim, concluiu-se que com este teste não é possível ajustar a gama de trabalho e prossegue-se para uma calibração ponderada.

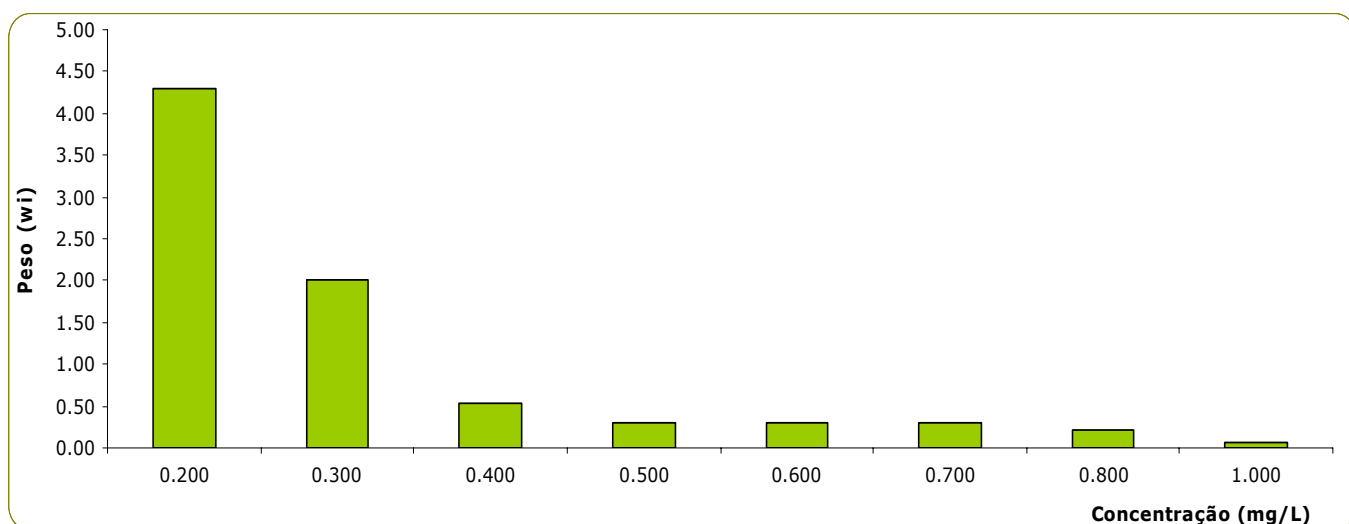
#### 5.1.1.2.7 Recta de calibração ponderada

Passando, então, à calibração ponderada, apresenta-se na tabela 10 os valores determinados para o peso de cada variável.

**Tabela 10 – Parâmetros da recta de calibração ponderada**

Concentração (mg/L)	Intensidade	$S_i$	$1 / s_i^2$	$W_i$	$w_i x_i$	$w_i y_i$	$w_i x_i y_i$	$w_i x_i^2$	$(y_i - y_{\text{estimado}})^2$	$w_i (y_i - y_{\text{est}})^2$
0.200	375	2.75	1.32E-01	4.30	0.861	1.61E+03	323	0.172	9.08	39.1
0.300	565	4.03	6.15E-02	2.01	0.602	1.14E+03	341	0.181	8.43	16.9
0.400	751	7.88	1.61E-02	0.526	0.210	395	158	0.084	16.4	8.61
0.500	935	10.6	8.93E-03	0.292	0.146	272	136	0.073	9.72	2.83
0.600	1.113E+03	10.5	9.02E-03	0.294	0.177	328	197	0.106	8.41	2.47
0.700	1.290E+03	10.4	9.16E-03	0.299	0.209	386	270	0.147	102	30.4
0.800	1.488E+03	12.6	6.33E-03	0.207	0.165	307	246	0.132	8.26	1.71
1.000	1.857E+03	21.2	2.22E-03	0.072	0.072	134	134	0.072	9.29	0.673
4.500	8373.559	80.0	2.45E-01	8.00	2.44	4.57E+03	1.80E+03	0.967	171	103
0.563	1046.695	10.0	3.06E-02	1.00	0.305	571	226	0.121	21.4	12.8

Na figura 13, está representado o peso de cada variável relativamente à sua concentração.



**Figura 13 - Peso de cada padrão em função da concentração**

Na tabela 11 são apresentados os parâmetros da recta de calibração ponderada para o Zinco.

**Tabela 11 -Parâmetros da recta de calibração ponderada para o Zinco**

Declive $w$	$1.18E+04 \pm 4.14$
Ordenada na Origem $w$	$-3.02E+03 \pm 0.002$

#### 5.1.1.2.8 Limite de detecção (LDM) e Limite de quantificação (LQM)

Na tabela 12 apresenta-se o valor das 10 leituras da concentração, determinadas para o padrão P0 (branco), para se calcular o valor do limite de detecção e do limite de quantificação.

**Tabela 12 - Leituras de concentração efectuadas ao P0 (padrão mais baixo)**

<i>Leitura P1</i>	<i>Concentração (<math>\mu\text{g/L}</math>)</i>	
1	-0.503	<b>LDM = <math>X_0 + 3.3 S_0</math></b> LDM <b>1.80 <math>\mu\text{g/L}</math></b>
2	-0.138	
3	-0.097	<b>LQM = <math>X_0 + 10 S_0</math></b> LQM <b>5.73 <math>\mu\text{g/L}</math></b>
4	0.749	
5	-0.288	LDM = $(3.3 S_{y/x w}) / b_w$ LDM = 1.35
6	1.05	
7	-0.325	LQM = $(10 S_{y/x w}) / b_w$ LQM = 4.08
8	-0.600	
9	-0.739	
10	-0.520	
<b>Média (<math>X_0</math>)</b>	-0.141	
<b>Desvio p. (<math>S_0</math>)</b>	0.587	

Também se efectuou a determinação do limite de detecção e de quantificação através da recta calibração. Para isso, utilizou-se os parâmetros obtidos através da calibração ponderada.

#### 5.1.1.2.9 Precisão

Antes da precisão ser avaliada, é necessário testar se existem, ou não, valores anómalos. Para isso recorre-se ao teste de Grubbs. Na tabela 13 apresentam-se as leituras efectuadas ao material de referência da RELACRE de Fevereiro 2007 para se averiguar se existem, ou não, valores anómalos.

**Tabela 13 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem**

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	75.6	4	74.4
2	74.4	1	74.6
3	74.6	2	75.5
4	77.5	10	75.6
5	76.2	7	75.7
6	75.9	6	75.9
7	76.3	8	76.2
8	76.6	9	76.3
9	75.5	3	76.6
10	75.7	5	77.5

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{77.5 - 75.8}{0.914} = 1.85$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{74.4 - 75.8}{0.914} = -1.55$$

Média	75.8	
Desv. P.(Sri)	0.914	
G p	1.85	< 2.29
G1	-1.55	< 2.29

Como se pode observar o valor calculado para G é inferior ao tabelado, pelo que os valores são aceites, isto é, não existem valores anómalos. Vamos então testar, como está apresentado na tabela 14, se os dois primeiros e os dois últimos valores são, ou não, valores anómalos.

**Tabela 14 – Teste de G para valores anómalos**

	2 menores		2 Maiores	
	74.4	74.6	76.6	77.5
Media excluindo os 2 valores	76.2		74.8	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.659		0.600	
<b>G</b>	<b>0.7216</b> > 0.168		<b>0.657</b> > 0.168	

Como se pode ver pela tabela 14, quer  $G_M$  e  $G_m$  são superiores ao valor tabelado, pelo que podemos concluir que não existem valores anómalos.

Na tabela 15 apresentam-se as leituras efectuadas a um padrão com baixa concentração preparado no laboratório, para testar se existem valores anómalos.

**Tabela 15 - Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem**

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	101.1	9	100
2	101.7	10	100.1
3	100.9	8	100.4
4	100.8	7	100.6
5	100.8	5	100.8
6	100.4	3	100.8
7	100.6	4	100.8
8	100	1	100.9
9	100.8	6	101.1
10	100.1	2	101.7

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{101.7 - 100.7}{0.492} = 1.99$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{74.4 - 75.8}{0.914} = -1.46$$

Média	100.7	
Desv P.(Sri)	0.492	
G p	1.99	< 2.29
G1	-1.46	< 2.29

Como se pode observar o valor calculado para G é inferior ao tabelado, pelo que os valores são aceites, isto é, não existem valores anómalos. Vamos então testar (tabela 16), os dois primeiros e últimos valores, para verificar se existem, ou não, valores anómalos.

**Tabela 16 - Teste de G para valores anómalos**

	2 menores		2 Maiores	
	100.0	100.1	101.1	101.7
Media excluindo os 2 valores	100.9		100.6	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.387		0.346	
<b>G</b>	<b>0.787 &gt; 0.168</b>		<b>0.705 &gt; 0.168</b>	

Como se pode ver na tabela 16, quer  $G_M$  e  $G_m$  são superiores ao valor tabelado, pelo que se pode concluir que não existem valores anómalos.

Na tabela 17 apresentam-se as leituras efectuadas a um padrão com elevada concentração preparado no laboratório, para testar se existem valores anómalos.



Tabela 17 - Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1019	3	1007
2	1020	4	1010
3	1052	10	1019
4	1037	8	1020
5	1007	1	1021
6	1038	9	1022
7	1022	6	1025
8	1010	2	1037
9	1025	7	1038
10	1021	5	1052

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1052 - 1025}{13.6} = 1.97$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1007 - 1025}{13.6} = -1.33$$

Média	1025	
Desv P.(Sri)	13.6	
G p	1.97	< 2.29
G1	-1.33	< 2.29

Como se pode observar o valor calculado para G é inferior ao tabelado, pelo que os valores são aceites, isto é, não existem valores anómalos. Vamos então testar (tabela 18), os dois primeiros e últimos valores, para verificar se existem, ou não, valores anómalos.

Tabela 18 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1007	1010	1038	1052
Média excluindo os 2 valores	1029		1020	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	11.9		9.17	
<b>G</b>	<b>0.868</b> > 0.168		<b>0.672</b> > 0.168	

Como se pode ver na tabela 18, quer  $G_M$  e  $G_m$  são superiores ao valor tabelado, pelo que podemos concluir que não existem valores anómalos.

Na tabela 19 apresentamos as leituras efectuadas a um padrão intermédio preparado no laboratório, para testarmos se existem valores anómalos.

Tabela 19 - Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	802	3	796
2	815	10	801
3	812	9	802
4	796	1	803
5	803	4	803
6	807	8	803
7	806	7	806
8	801	2	807
9	803	5	812
10	803	6	815

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{815 - 805}{5.60} = 1.85$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{796 - 805}{5.60} = -1.62$$

Média	805	
Desv P.(Sri)	5.6	
G p	1.85	< 2.29
G1	-1.62	< 2.29

Como podemos observar o valor calculado para G é inferior ao tabelado, pelo que os nossos valores são aceites, isto é, não existem valores anómalos. Vamos então testar, como está apresentado na tabela 20, os dois primeiros e últimos valores, para verificarmos se existem, ou não, valores anómalos.

**Tabela 20 – Teste G para valores anómalos**

	2 menores		2 Maiores	
	796	801	812	815
Media excluindo os 2 valores	806		803	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	4.7		3.44	
<b>G</b>	<b>0.850</b> > 0.168		<b>0.617</b> > 0.168	

Como podemos ver pela tabela 20, quer  $G_M$  e  $G_m$  são superiores ao valor tabelado, pelo que podemos concluir que não existem valores anómalos.

Na tabela 21 apresentam-se as leituras efectuadas a um padrão preparado no laboratório, para testar se existem valores anómalos.

**Tabela 21 - Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem**

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	194	1	194
2	199	6	196
3	198	5	197
4	201	7	197
5	201	8	198
6	197	4	199
7	201	9	201
8	202	10	201
9	196	2	201
10	197	3	202

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{202 - 199}{2.50} = 1.20$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{194 - 199}{2.50} = -1.79$$

Média	199	
Desv P.(Sri)	2.50	
G p	1.20	< 2.29
G1	-1.79	< 2.29

Como se pode observar o valor calculado para G é inferior ao tabelado, pelo que os valores são aceites, isto é, não existem valores anómalos. Vamos então testar (tabela 22), os dois primeiros e últimos valores, para verificar se existem, ou não, valores anómalos.

Tabela 22 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	194	196	201	202
Media excluindo os 2 valores	199		198	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	1.90		2.28	
<b>G</b>	<b>0.776 &gt; 0.168</b>		<b>0.908 &gt; 0.168</b>	

Como se pode ver na tabela 22, quer  $G_M$  e  $G_m$  são superiores ao valor tabelado, pelo que podemos concluir que não existem valores anómalos.

### 5.1.1.2.10 Repetibilidade

Na tabela 23 estão apresentados os valores do desvio padrão de repetibilidade ( $S_{ri}$ ), de repetibilidade ( $r$ ) e respectivo coeficiente de variação de repetibilidade ( $CV_r$ ) para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório.

Tabela 23 - Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade

Elemento Zn	x 1 (µg/L)	x 2 (µg/L)	x 3 (µg/L)	Média (µg/L)	$S_{ri}$	r	$ x_2 - x_1 $	$ x_3 - x_2 $	$CV_r$
MRC - RELACRE Fev '07	75.8	76.6	75.6	76.0	0.512	1.42	0.79	0.96	0.7
	82.2	80.8	80.7	81.2	0.866	2.41	-1.43	0.13	1.1
	81.0	80.0	81.7	80.9	0.849	2.36	-0.99	1.69	1.0
	82.1	80.2	82.3	81.5	1.14	3.17	-1.88	2.06	1.4
Amostra desconh ecida	20.7	20.1	20.5	20.5	0.316	0.88	-0.62	0.42	1.5
	20.8	21.0	20.6	20.8	0.207	0.57	0.16	0.41	1.0
	20.8	20.7	20.5	20.7	0.190	0.53	-0.17	0.21	0.9
Padrão prepara do no Lab	100.6	100.0	100.8	100.4	0.416	1.16	-0.60	0.80	0.4
	100.8	100.8	100.4	100.6	0.231	0.64	0.00	0.40	0.2
	100.1	101.7	100.9	100.9	0.800	2.22	1.60	0.80	0.8
Padrão prepara do no Lab	805	800	803	803	2.55	7.09	-5.10	2.60	0.3
	796	803	807	801	5.81	16.18	7.30	4.20	0.7
	802	803	812	805	5.35	14.90	0.90	8.80	0.7
RELACRE Maio '07	38.4	38.1	39.5	38.7	0.735	2.04	-0.28	1.39	1.9
MRC - RELACRE Dez '07	22.2	22.1	21.524	21.9	0.389	1.08	-0.07	0.64	1.8
	20.7	20.5	20.4	20.5	0.188	0.52	-0.24	0.13	0.9
	21.5	21.6	22.1	21.7	0.288	0.80	0.07	0.46	1.3
	21.7	22.1	22.12	22.0	0.243	0.68	0.44	0.04	1.1
MRC - RELACR E Set '07	56.9	56.3	56.24	56.5	0.372	1.04	-0.57	0.13	0.7
	55.9	53.5	51.46	53.6	2.23	6.22	-2.38	2.09	4.2
	51.5	52.9	54.68	53.0	1.59	4.42	1.48	1.70	3.0

Apresenta-se seguidamente os gráficos do desvio padrão de repetibilidade e do limite de repetibilidade, figuras 14 e 15 respectivamente, em função da concentração, para se observar se existe algum padrão entre a repetibilidade e a concentração do elemento em estudo.

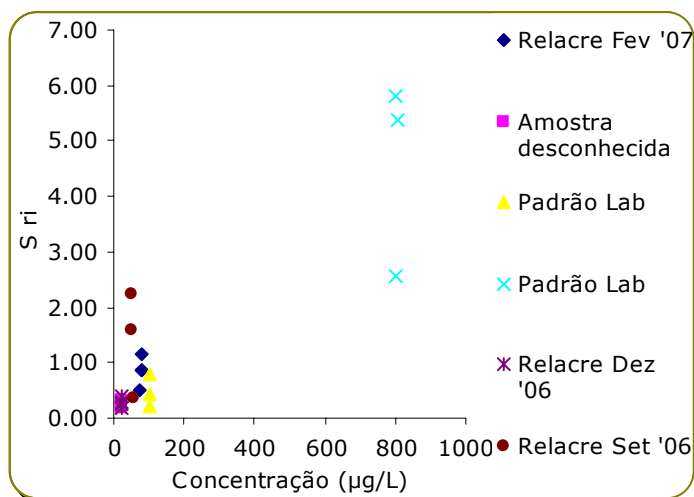


Figura 14 - Desvio padrão da repetibilidade

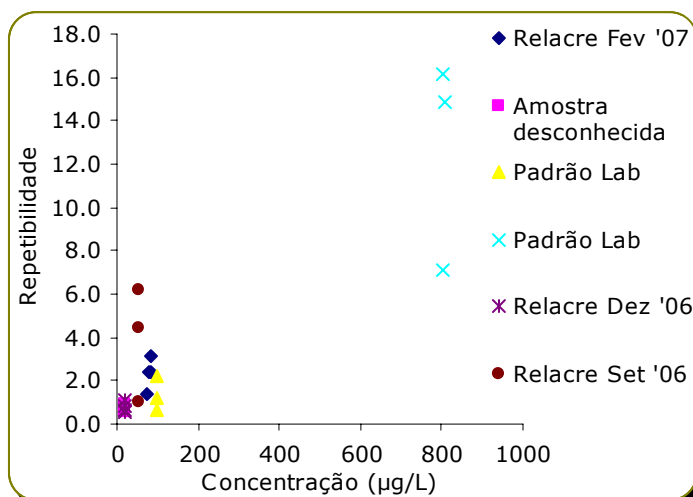


Figura 15 - Limite de repetibilidade

#### 5.1.1.2.11 Precisão intermédia

Nas tabelas 24, 25 e 26 são apresentados os valores de leitura para a determinação da precisão intermédia.

**Tabela 24 – Precisão intermédia para P8, fazendo variar os dias de análise**

	X <sub>1</sub> (mg/L)	X <sub>2</sub> (mg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P8	0.802	0.788	1.96E-04
	0.815	0.791	5.86E-04
	0.812	0.795	3.03E-04
	0.796	0.823	7.24E-04
	0.803	0.811	6.72E-05
	0.807	0.822	2.19E-04
	0.806	0.813	4.90E-05
	0.801	0.811	1.04E-04
	0.803	0.821	3.13E-04
	0.803	0.816	1.51E-04
Soma			2.71E-03
S <sub>i</sub> (T)	<b>0.116</b>		
R <sub>z</sub>	<b>0.326</b>		

**Tabela 25 – Precisão intermédia para P2, fazendo variar os dias de análise**

	X <sub>1</sub> (mg/L)	X <sub>2</sub> (mg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P2	0.101	0.107	3.1E-05
	0.102	0.107	2.8E-05
	0.101	0.107	3.8E-05
	0.101	0.108	5.6E-05
	0.101	0.108	5.8E-05
	0.100	0.108	5.2E-05
	0.101	0.107	4.5E-05
	0.100	0.109	7.6E-05
	0.101	0.108	5.8E-05
	0.100	0.109	7.9E-05
Soma			5.21E-04
S <sub>i</sub> (T)	<b>0.0511</b>		
R <sub>z</sub>	<b>0.143</b>		

**Tabela 26 – Precisão intermédia para o P9, fazendo variar os dias de análise**

	$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (mg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P8	1.02	1.02	9.00E-06
	1.01	1.02	2.25E-04
	1.02	1.05	1.37E-03
	1.03	1.04	3.60E-05
	1.01	1.01	1.00E-06
	1.02	1.04	1.96E-04
	1.00	1.02	3.24E-04
	1.02	1.01	1.21E-04
	1.03	1.03	1.00E-06
	1.02	1.02	1.00E-06
Soma			2.28E-03
$S_i(T)$	<b>0.107</b>		
$R_z$	<b>0.299</b>		

**5.1.1.2.12 Recuperação**

Na tabela 27 são apresentados os valores de recuperação determinados a partir de uma água natural para o consumo Humano.

**Tabela 27 - Percentagem de Recuperação**

	Concentração (µg/L)	Concentração (µg/L)	Concentração (µg/L)
Amostra Água	20.9	20.6	20.7
Amostra Água com spike	803	801	801
<b>% Recuperação</b>	<b>97.8</b>	<b>97.5</b>	<b>97.6</b>

**5.1.1.3 VALIDAÇÃO DIRECTA****5.1.1.3.1 Erro Relativo**

Na figura 16 é apresentado o erro relativo, em percentagem, relativamente a diferentes MRC e a padrões preparados no laboratório.

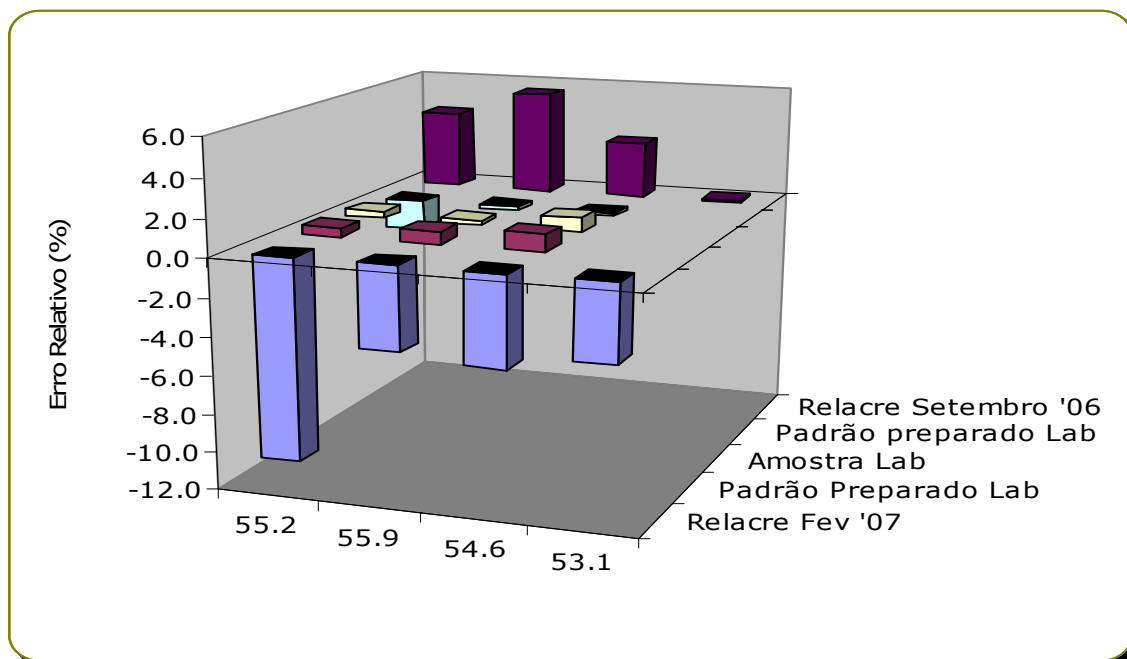


Figura 16 - Percentagem do erro para MRC e padrões preparados no laboratório

#### 5.1.1.3.2 Factor de desempenho (Z-score)

Na figura 17 é avaliado o desempenho do laboratório, verificando se os valores obtidos são satisfatórios para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório, recorrendo ao z-score.

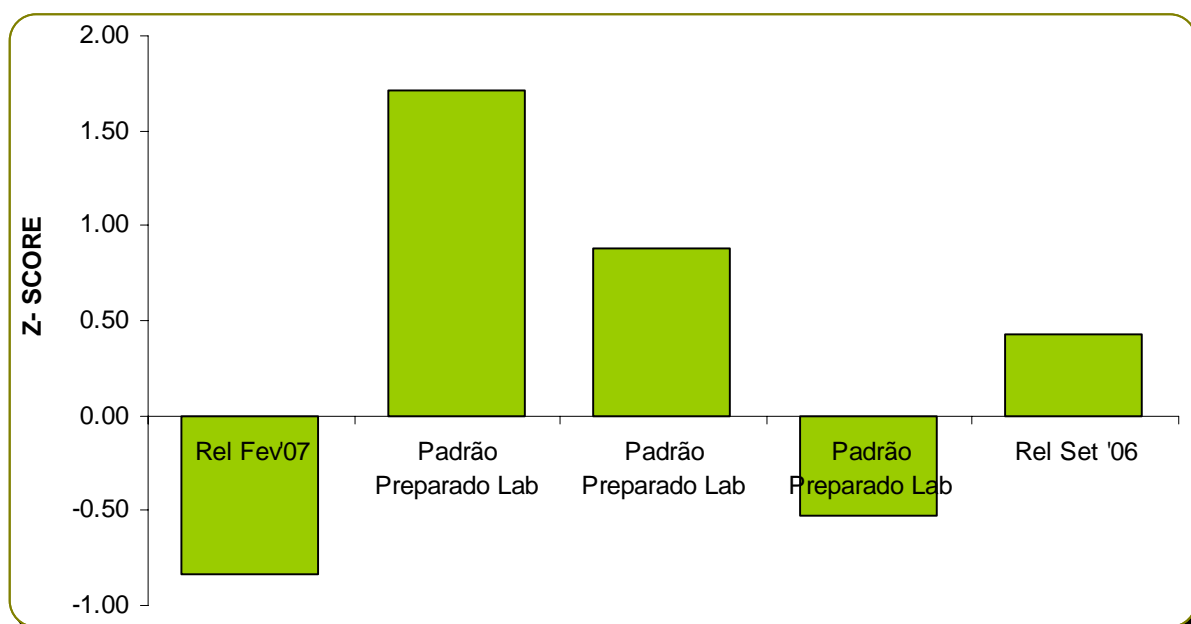


Figura 17 - Z-score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório

### 5.1.1.3.3 Teste de hipóteses (Teste *t* de Student)

Na tabela 28 é testada a existência, ou não, de erros sistemáticos, relativamente a diferentes MRC e padrões preparados no laboratório, recorrendo ao teste *t*.

**Tabela 28 - Teste *t* para o MRC utilizado e para padrões preparados no Laboratório**

Elemento Zn	x 1	x 2	x 3	média	S <sub>x lab</sub>	X <sub>ref</sub>	t <sub>calculado</sub>	DECISÃO ( t <sub>0.05, n-2</sub> = 4.303)
MRC - RELACRE Fev '07	75.8	76.6	75.7	76.0	6.00	85	-2.59	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	82.3	80.9	80.7	81.3	6.00	85	-1.07	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	81.1	80.1	81.8	81.0	6.00	85	-1.17	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	82.1	80.3	82.3	81.6	6.00	85	-0.99	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	101	100	101	100	0.42	100	1.94	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	100	102	101	101	0.80	100	1.95	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	806	801	803	803	2.55	800	2.08	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	796	803	807	802	5.82	800	0.59	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	802	803	812	806	5.36	800	1.89	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	194	199	198	197	2.47	200	-2.22	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	201	201	197	200	1.95	200	-0.33	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	201	202	196	200	2.86	200	-0.18	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC - RELACRE Set'06	54.5	55.9	53.6	55.2	1.20	53	3.19	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	56.9	54.6	56.2	55.9	1.21	53	4.20	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	55.9	56.4	51.5	54.6	2.72	53	1.01	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	51.5	53.0	54.7	53.1	1.59	53	0.06	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

#### 5.1.1.4 Cartas de controlo

##### 5.1.1.4.1 Carta de controlo de amplitudes

Na figura 18, é apresentada a carta de controlo de amplitudes móveis para o elemento Zinco

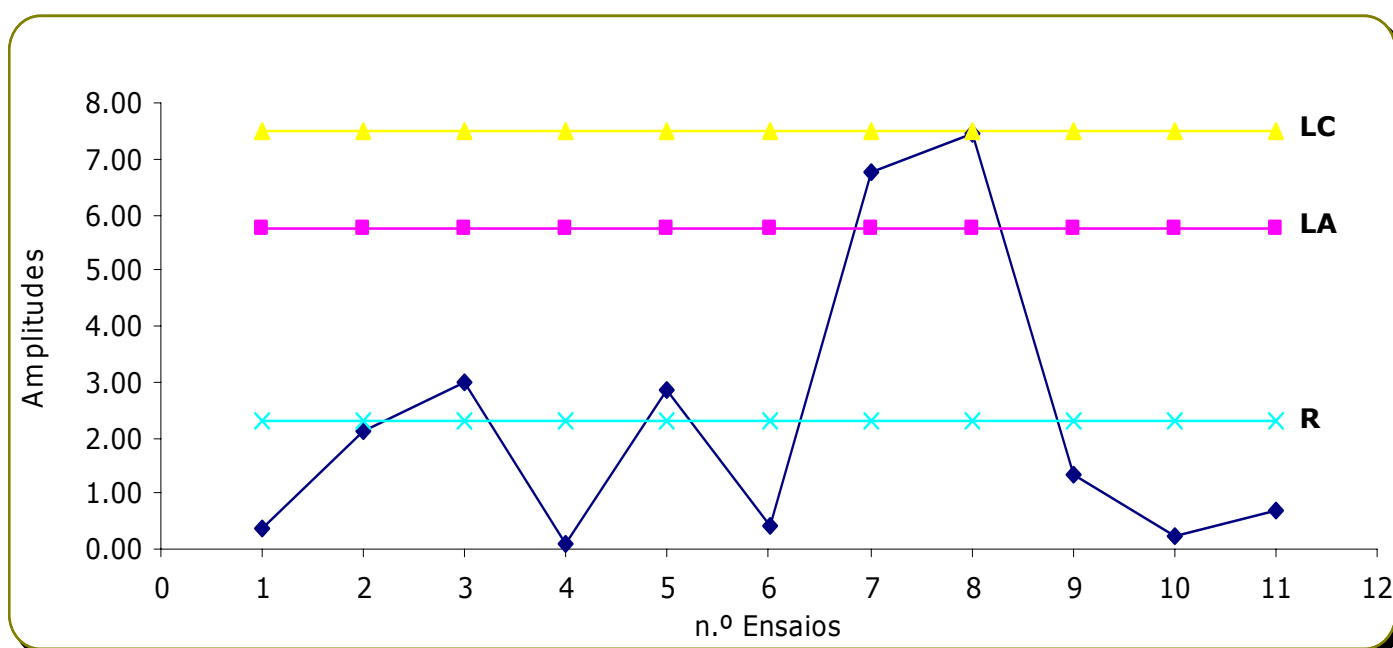


Figura 18 – Carta de controlo de amplitudes para o Zinco

##### 5.1.1.4.2 Carta de controlo de médias ou indivíduos

Na figura 19 está representada a carta de controlo de médias ou indivíduos, que nos fornece informação acerca do controlo do processo, isto é, ao observar a carta facilmente se observa se o processo está, ou não, sob controlo.



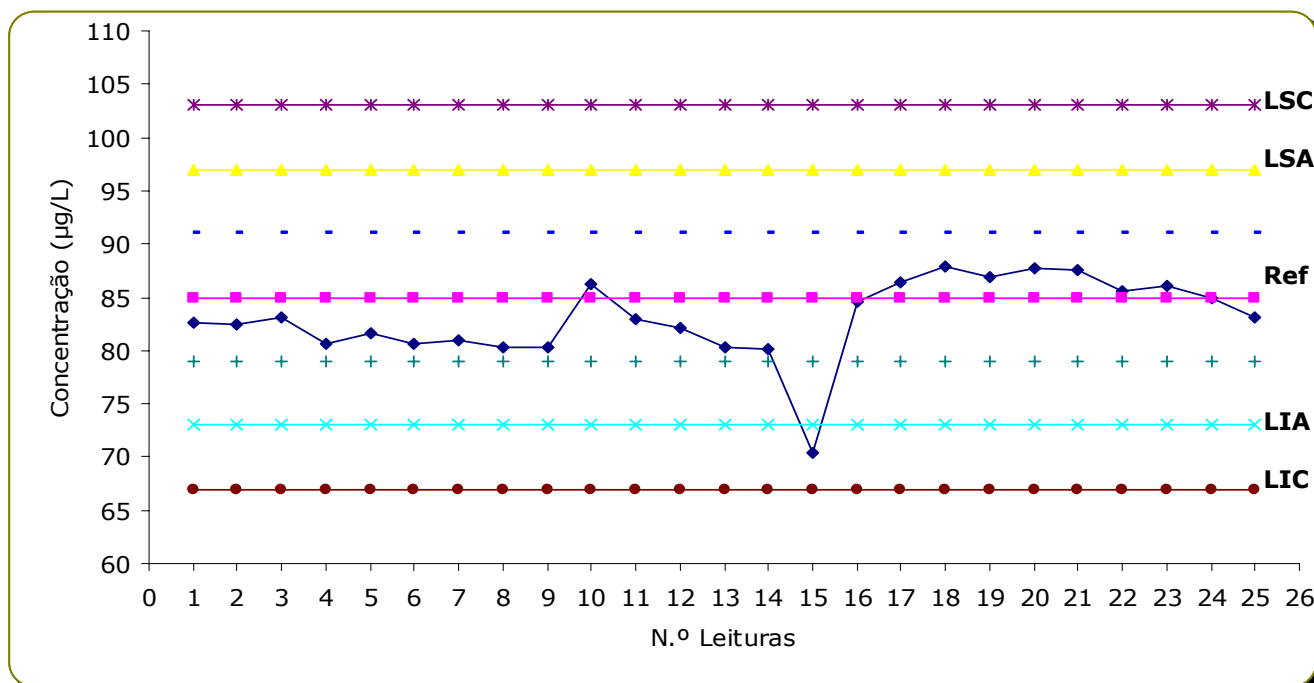


Figura 19 - Carta de controlo de médias ou indivíduos para o Zinco

#### 5.1.1.4.3 Carta de somas cumulativas

As cartas de somas cumulativas são obtidas através do somatório da diferença entre o valor verdadeiro e o valor de referência. Na figura 20, pode-se observar a carta de somas cumulativas relativamente ao elemento Zinco.

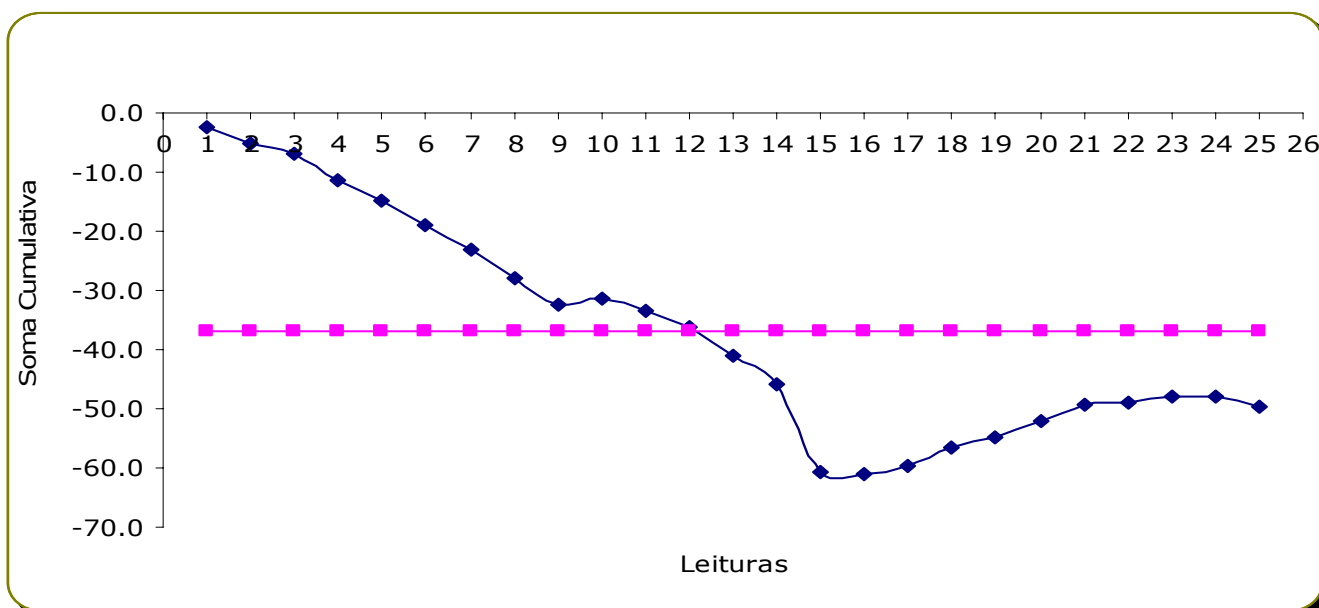


Figura 20 - Carta de soma cumulativa para o Zinco

As cartas de controlo são uma ferramenta muito útil, no que respeita ao controlo do processo de análise, isto é, através de cartas de controlo, conseguimos saber se o nosso processo está ou não sob controlo. Como podemos observar na carta de controlo de amplitudes, figura 18, o processo está sob controlo, uma vez que a amplitude referente às diferentes leituras é sempre inferior à linha de controlo. Por outro lado, podemos observar através da carta de controlo de médias ou indivíduos e de somas cumulativas, figura 19 e 20 respectivamente, que por norma os valores encontram-se abaixo do valor de referência. Quando isto acontece, pode-se inferir que existe um desvio sistemático relativamente ao valor estabelecido como valor de referência. Uma vez que os valores variam entre  $v_{ref} + 1s$  e  $v_{ref} - 1s$ , o desvio não é muito significativo, mas é um alerta para termos em atenção possíveis problemas de erros sistemáticos.

## 5.2 RESULTADOS DA VALIDAÇÃO PARA TODOS OS ELEMENTOS EM ESTUDO E SUA DISCUSSÃO

Através da análise dos resultados, podemos inferir que o método é específico, uma vez que consegue medir com exactidão o analito de interesse na presença de outros elementos ou interferentes presentes na matriz da amostra.

Podemos também inferir que o método é selectivos. A selectividade pode ser comprovada através de testes de fortalecimento de amostras, ou seja, a traves da recuperação. Podemos observar que a recuperação está dentro dos valores estipulados, podendo assim afirmar que o método é selectivo.

Na tabela 29 são apresentados os parâmetros mais importantes para cada elemento, referente à calibração.

**Tabela 29 – Parâmetros relativos à calibração**

Elemento	Sensibilidade	Ordenada origem	Correlação	C V M (%)	C Q C (%)
<b>Zn</b>	1.18E+04 ± 4.14	9.23± 0.002	0.99995	0.21	0.5
<b>Ni</b>	4.74E+02 ± 3.90	2.17 ± 0.22	0.99959	0.75	1.0
<b>Fe</b>	1.44E+03 ± 0.90	31.9 ± 3.36E-04	0.99975	0.56	1.1
<b>Mn</b>	1.18E+04 ± 4.02	0.54 ± 3.28E-04	0.99987	0.07	0.19
<b>Cr</b>	9.66E+02 ± 3.47	-0.25 ± 0.19	0.99992	0.33	0.6
<b>Mg</b>	1.08E+03 ± 0.62	24.9 ± 3.67E-04	0.99993	0.27	0.1
<b>Ca</b>	1.11E+02 ± 0.52	43.0 ± 0.58	0.99987	0.43	3.1
<b>Na</b>	2.85E+01 ± 1.62	14.8 ± 1.78	0.99914	5.61	0.04
<b>K</b>	9.39E-01 ± 0.01	1.56 ± 0.01	0.99958	0.75	0.7

Pela tabela 29, pode-se inferir que os elementos que apresentam melhor sensibilidade são o Zinco e o Manganês, uma vez que estes elementos apresentam um declive, na recta de calibração, maior do que qualquer um dos outros elementos. Por outro lado, pode-se inferir que o elemento menos sensível é o Potássio.

Pode-se também verificar que o elemento que apresenta melhor correlação entre o valor da intensidade/sinal e o valor da concentração é o Zinco.

O coeficiente de variação do método (CVM) é um parâmetro que avalia a qualidade do trabalho do analista. Pela tabela 29, pode-se verificar que todos os elementos em estudo apresentam CVM pequenos, pelo que se pode inferir que o laboratório apresenta bom desempenho.

O coeficiente de qualidade de calibração (CQC), é um parâmetro que visa avaliar a qualidade do ajuste dos dados de calibração, baseando-se na repetibilidade do método de análise. Pode-se considerar que valores de CQC até 5% são bastante razoáveis para a análise por ICP-AES. Assim, como se pode ver na tabela 29, os valores determinados para o CQC são sempre inferiores ao limite estabelecido pelo laboratório.

A tabela 30 apresenta dois limites de detecção (LDM) e quantificação (LQM) diferentes, para cada elemento. Isto acontece porque, tanto o LDM e o LQM poderem ser calculados através da equação ( $LDM = x_{\text{médio}} + 3 \cdot \sigma_0$ ) ou através dos parâmetros da recta de linearização. Tendo dois valores tanto para o LDM como para o LQM, teremos que optar pelo maior valor determinado, tanto para o LDM como para o LQM.

**Tabela 30 - Limites de detecção e de quantificação**

Elemento	Pela Equação		Pela Linearização		LDM	LQM
	LDM	LQM	LDM	LQM		
<b>Zn</b>	1.80	5.73	1.35	4.08	1.80	5.73
<b>Ni</b>	2.03	5.80	0.113	0.343	2.03	5.80
<b>Fe</b>	0.889	2.42	2.08	6.30	2.08	6.30
<b>Mn</b>	0.830	1.56	1.12	3.40	1.12	3.40
<b>Cr</b>	3.00	6.12	0.494	1.50	3.00	6.12
<b>Mg</b>	22.0	23.0	1.90	5.74	22.0	23.0
<b>Ca</b>	25	62	23	69	25.0	62.0
<b>Na</b>	12	37	34	105	34.0	105
<b>K</b>	100	260	23	71	100	260

A análise da tabela 30, permite dizer que os elementos que apresentam melhor LDM são o Manganês e o Zinco, podendo dizer-se que a sensibilidade é maior para estes elementos. O Potássio é o elemento que apresenta o LDM maior, o que era de esperar, uma vez que este elemento apresenta uma baixa sensibilidade na recta de calibração.

Na tabela 31 são apresentados os valores da gama de trabalho para cada elemento estudado.

**Tabela 31 - Gama de trabalho para todos os elementos**

Elemento	Gama de Trabalho	
	Concentração Mínima (mg/L)	Concentração Máxima (mg/L)
<b>Zn</b>	0.0	1.00
<b>Ni</b>	0.010	0.100
<b>Fe</b>	0.0	0.200
<b>Mn</b>	0.0	0.100
<b>Cr</b>	0.010	0.100
<b>Mg</b>	0.0	2.00
<b>Ca</b>	0.0	2.00
<b>Na</b>	0.200	2.00
<b>K</b>	0.0	2.00

No decorrer da validação de alguns elementos, tais como, Zinco, Ferro, Manganês e Magnésio houve dificuldades em ajustar a gama de trabalho. Pode-se observar este facto, por exemplo para o zinco através da tabela 9, onde na aplicação do teste de homogeneidade de variâncias, a hipótese nula é rejeitada, isto é, os valores da variância associada ao primeiro e último padrão são estatisticamente diferentes. Por este facto, efectuou-se a determinação os parâmetros da recta com base numa calibração ponderada.

O facto de alguns elementos, tais como o Níquel, Crómio, Sódio e Potássio, não apresentarem estatisticamente diferenças relativamente à variância do primeiro e ultimo padrão, indica-nos que existe homocedasticidade nestes valores. A homocedasticidade assume que o erro para os valores de  $y$ , ou seja, a intensidade, é constante, independentemente da concentração do analito. Quando o erro associado aos valores da intensidade não é constante, os valores apresentam heterocedasticidade, isto é, o desvio padrão relativamente aos valores de  $y$  (intensidade) aumenta com o aumento da concentração do analito. Quando os valores apresentam heterocedasticidade procede-se à elaboração de uma recta ponderada, que será, neste caso, uma recta de calibração ponderada tal como sugerido por Miller *et al.*, 2000.

Quando se avalia a precisão, os parâmetros que devemos ter em consideração são a repetibilidade, a reprodutibilidade e a precisão intermédia. A reprodutibilidade é um parâmetro que é avaliado através de exercícios interlaboratoriais. Neste trabalho não foi possível determinar o limite de reprodutibilidade, uma vez que não foi facultada a

informação necessária proveniente dos outros laboratórios, nos ensaios de calibração inter-laboratorial.

A precisão obtida para um determinado processo analítico é uma componente essencial da incerteza total. Quando se avalia a precisão, antes de se efectuar a determinação da repetibilidade, é necessário saber se existem, ou não, valores anómalos, aplicando para isso, o teste de Grubbs. Para os resultados obtidos, quer para o MRC quer para os padrões, ficou provado que não existem valores anómalos. Efectuado este teste passa-se à determinação da repetibilidade.

Avaliando a repetibilidade, através da análise da tabela 23, para o elemento Zinco, permite observar que a diferença entre dois valores consecutivos é sempre inferior ao limite de repetibilidade ( $r$ ) para todas as análises dos MRC e dos padrões preparados no laboratório. Assim, pode-se afirmar que os valores obtidos apresentam boa concordância entre medições consecutivas e sob as mesmas condições, para todos os elementos em estudo, como pode ser verificado nas tabelas dos Anexos I.16, II.16, III.18, IV.18, V.18, VI.16, VII.16 e VIII.16, respectivamente para os elementos Crómio, Níquel, Ferro, Manganês, Magnésio, Cálcio, Sódio e Potássio. Nas mesmas tabelas podemos verificar também, que o método de análise utilizado apresenta um bom coeficiente de variação, uma vez que este não ultrapassa os 5%.

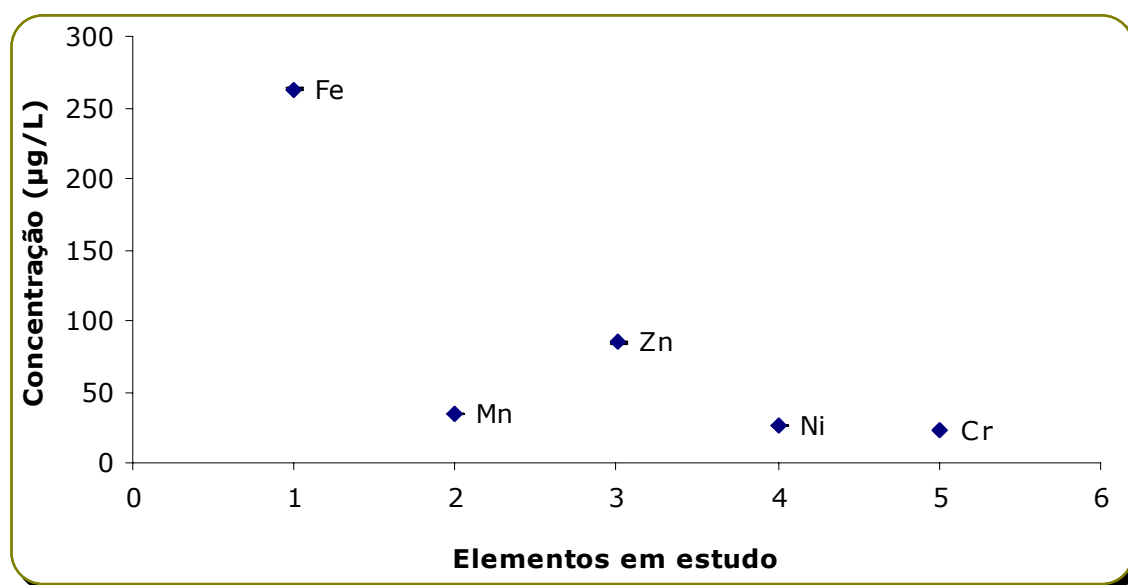
A precisão intermédia avalia a análise de uma mesma amostra, variando uma condição. Neste trabalho escolheu-se variar o factor tempo, isto é, a mesma amostra foi analisada em dias diferentes. Pela análise das tabelas 24 a 26 para o elemento Zinco, permite inferir que o valor do desvio padrão associado à precisão intermédia é aceitável, uma vez que este apresenta valores relativamente baixos. O mesmo acontece para os restantes elementos, como poder ser verificado nas tabelas dos Anexos I.17 a 19, II.17 a 19, III.19 a 21, IV.19 a 21, V.19 a 21, VI.17 a 19, VII.17 a 19, VIII.17 a 19, respectivamente para os elementos Crómio, Níquel, Ferro, Manganês, Magnésio, Cálcio, Sódio e Potássio.

Como medida de precisão, uma vez que não conseguimos obter valores para o limite de reprodutibilidade, o melhor valor indicativo será o valor da precisão intermédia, em vez do valor da repetibilidade. Isto porque a precisão intermédia é determinada através da variação de um parâmetro, avaliando melhor a variabilidade dos resultados no laboratório.

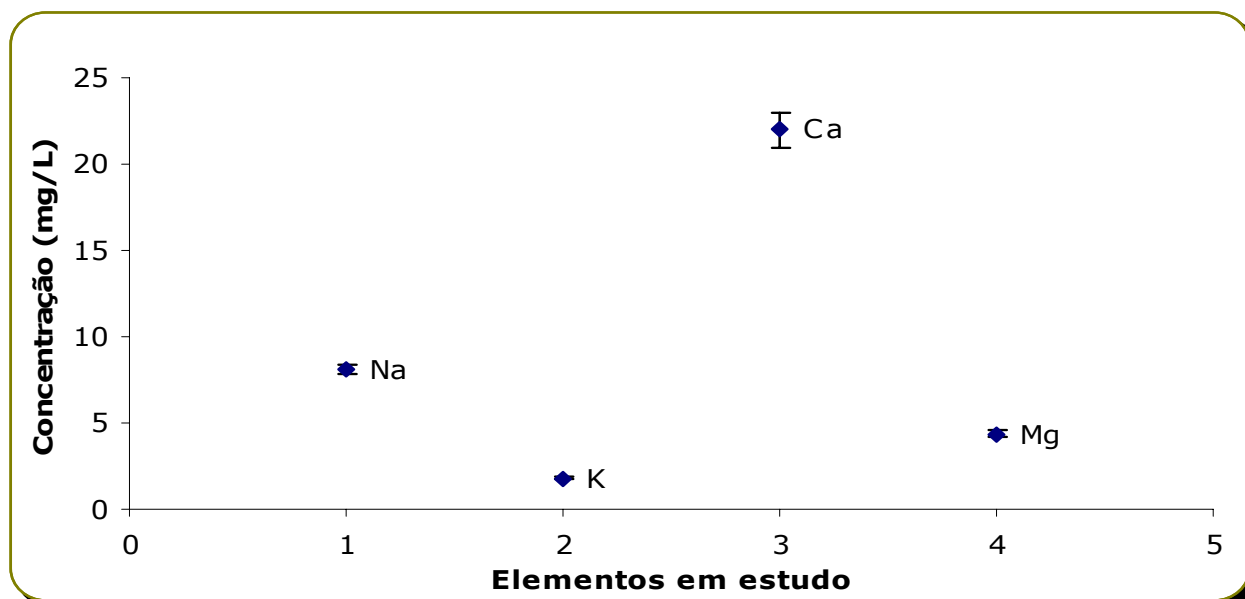
A recuperação do analito foi avaliada pela análise de amostras fortalecidas, ou seja, às quais foram adicionados volumes de solução de concentração conhecida. O valor da recuperação deve estar situado entre os 80 e 120 %. Pela análise da tabela 27 para o elemento Zinco e das tabelas dos Anexos I.20, II.20, III.22, IV.22, V. 22, VI. 20, VII. 20, VIII. 20, respectivamente para os elementos Crómio, Níquel, Ferro, Manganês,

Magnésio, Cálcio, Sódio e Potássio, permite observar que o valor da recuperação para todos os elementos, à excepção do Magnésio, estão dentro do esperado, podendo-se assim afirmar que o método apresenta boa recuperação para os elementos em estudo. De notar, contudo, que nas tabelas acima mencionadas, se pode observar que o valor de recuperação é normalmente inferior a 100%, o que poderá indicar a existência de uma tendência no método de ensaio. A existência desta tendência vai ser avaliada pela validação directa.

Para se estudar a validação directa escolheram-se os resultados obtidos num exercício de intercalibração. Nas figuras 21 e 22, apresenta-se um resumo dos valores de concentração do exercício de intercalibração da RELACRE de Fevereiro 2007, para os elementos minoritário e majoritários e o respectivo desvio padrão.



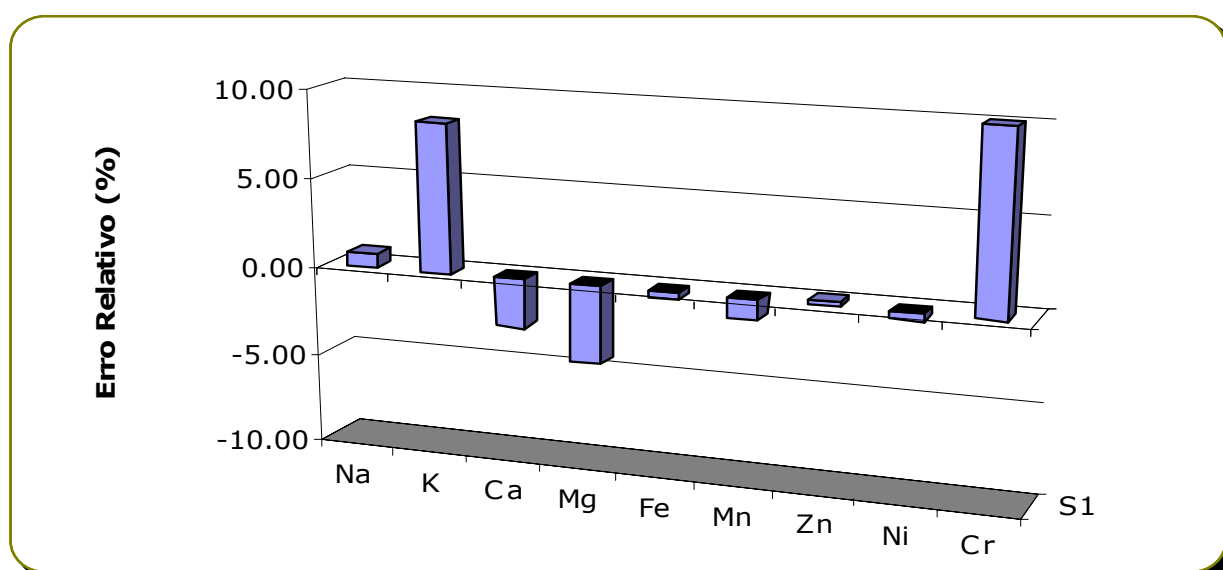
**Figura 21 - Concentração para os elementos minoritário no exercício de intercalibração da RELACRE de Fevereiro de 2007**



**Figura 22 - Concentração para os elemento maioritário no exercício de intercalibração da RELACRE de Fevereiro de 2007**

No estudo da validação directa, utilizam-se parâmetros tais como, exactidão e tendência, erro relativo, teste  $t$  e  $z$ -score.

Neste trabalho estabeleceu-se que o erro relativo do laboratório deve estar situado abaixo dos 10%. Na figura 23 pode-se observar o valor do erro relativo (desvio do valor do laboratório em relação ao valor verdadeiro) para os diferentes elementos em estudo. De notar que o valor do erro relativo se encontra abaixo dos 10%. Embora para o elemento Crómio, o valor do erro seja mais elevado, este encontra-se dentro do intervalo de confiança cedido pelo MRC.

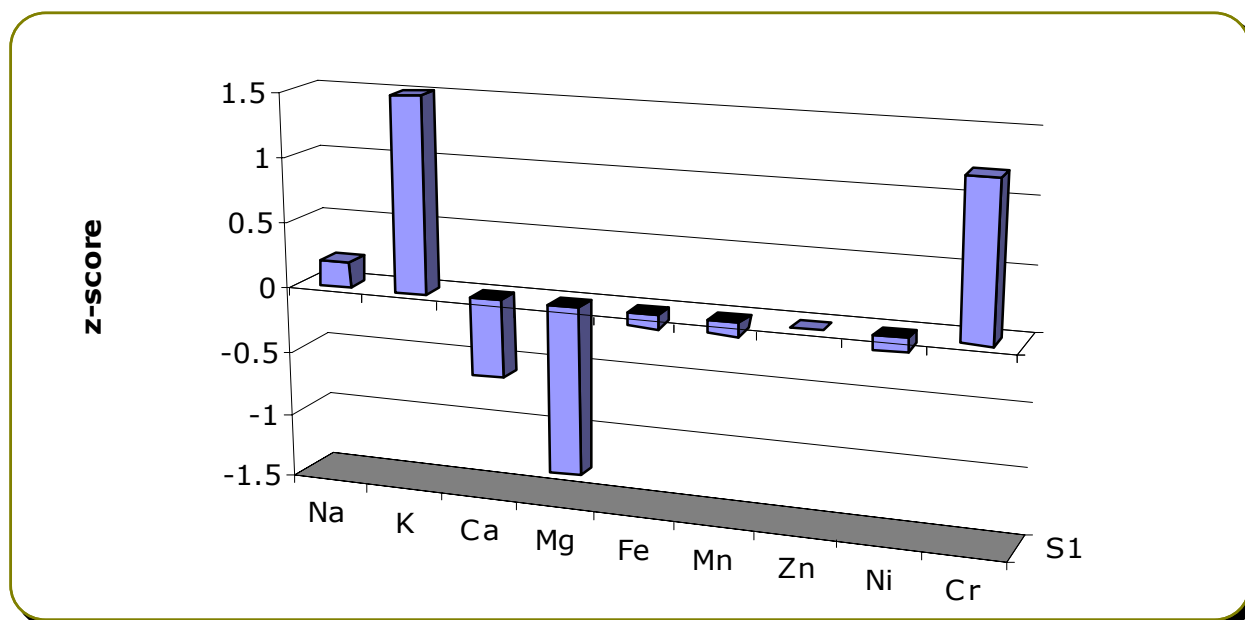


**Figura 23 - Erro relativo (%) para os elementos em estudo.**

Sendo assim, pode-se afirmar que os valores apresentam exactidão e, aparentemente, o método não apresenta uma componente de erros sistemáticos para nenhum dos elementos estudados. Para confirmar tal afirmação, faz-se o teste de hipóteses (teste t). O teste t é aplicado para o laboratório averiguar a existência de erros sistemáticos associado ao método utilizado. A análise de todos os valores obtidos permite verificar que para todos os elementos em estudo, com 95% de confiança, não ficou provada estatisticamente, a existência de erros sistemáticos, uma vez que para todas as leituras efectuadas o valor de  $t_{\text{calculado}}$  é sempre inferior ao valor de  $t_{\text{tabelado}}$ .

Relativamente ao valor de z-score, este é um parâmetro que avalia o desempenho do laboratório sendo necessário utilizar MRC. Se o valor de z-score for inferior a 2, o desempenho do laboratório é satisfatório, se estiver entre 2 e 3 é questionável e se for superior a 3, o desempenho do laboratório é insatisfatório. O valor do z-score para os elementos em estudo apresenta sempre valores satisfatórios, uma vez que estão todos inferiores a 2, o que significa que o laboratório apresenta bom desempenho.

Sendo assim, pode-se inferir que os valores obtidos para o MRC relativamente aos elementos em estudo, estão concordantes com os valores do MRC, uma vez que o erro relativo é aceitável e o z-score é inferior a 2, o que nos indica que o desempenho do laboratório é satisfatório.



**Figura 24 - z-scores para MRC da RELACRE de Fevereiro 2007**

Outro parâmetro importante na avaliação dos resultados de um laboratório é a realização de cartas de controlo. As cartas de controlo são úteis quando o laboratório



efectua análises de rotina, uma vez que nos indicam se um processo está, ou não, sob controlo. No âmbito deste trabalho foram elaboradas três tipos de cartas de controlo: cartas de controlo de amplitudes, cartas de controlo de médias ou indivíduos e cartas de controlo de somas cumulativas. Como se pode ver nas figuras 18 a 20 para o elemento Zinco e nas figuras dos Anexos I.13 a 15, II.12 a 14, III.13 a 15, IV.13 a 15, V.13 a 15, VI.12 a 14, VII.12 a 14 e VIII.12 a 14, respectivamente para os elementos Crómio, Níquel, Ferro, Manganês, Magnésio, Cálcio, Sódio e Potássio, todas as cartas de controlo indicam que o processo está sob controlo. Para os elementos Zinco e Cálcio, observa-se na carta de controlo de médias ou indivíduos que a concentração lida no laboratório está sistematicamente abaixo da linha de referência. Isto poderá indicar que existe um desvio sistemático em relação ao valor estabelecido com referência. Por outro lado, também se pode observar que existem muitos pontos seguidos, entre o valor de referência + 1s e o valor de referência - 1s, o que poderá significar que o desvio padrão relativamente à concentração lida no laboratório é sempre inferior ao desvio padrão de referência.

A carta de somas cumulativas para os elementos Zinco e Cálcio, permite observar que a soma da diferença entre o valor de referência e o valor do laboratório é sempre negativa, o que faz com que a soma cumulativa seja cada vez mais negativa e assim, o gráfico apresenta uma linha com tendência decrescente. Assim, pode-se concluir que para os elementos Zinco e Cálcio, o valor obtido pelo laboratório é sistematicamente inferior ao valor de referência, o que explica o facto de nos testes de recuperação se obterem, geralmente, valores inferiores a 100%.

Nas cartas de controlo do Níquel, Ferro, Sódio e Potássio, pode-se verificar que os valores obtidos se distribuem aleatoriamente acima e abaixo da linha de referência, não apresentando nenhuma tendência. Para estes elementos, o valor de recuperação está próximo dos 100%.

Para o Manganês, Crómio e Magnésio, verifica-se na carta de controlo de médias que os valores de concentração obtidos pelo laboratório estão sistematicamente abaixo da linha do valor de referência. Isto quer dizer que o valor de concentração obtido no laboratório é sistematicamente inferior ao valor de referência, o que implica que os valores estão subestimados e explica o facto de os valores de recuperação serem inferiores a 100%. O mesmo pode ser comprovado pelas cartas de somas cumulativas, que apresentam linhas decrescentes.

### 5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo da validação de métodos produz informação sobre os parâmetros de desempenho total. Estes são obtidos no processo de desenvolvimento do método e através de estudos interlaboratoriais.

Neste trabalho efectuou-se o estudo da validação de métodos de análise de metais em águas para o consumo Humano para os seguintes elementos: Ferro, Manganês, Zinco, Crómio, Cálcio, Magnésio, Sódio, Potássio e Níquel. Para efectuar a validação estudaram-se diversos parâmetros, tais como, recta de calibração, limites de quantificação e detecção, precisão, exactidão, erro relativo, Z-Score e cartas de controlo.

A análise global dos resultados permite verificar que o método é específico e selectivo. Quanto à quantificação, podemos inferir que, apesar de se terem obtido limites de detecção relativamente altos para o Magnésio, Cálcio, Sódio e Potássio, foi possível validar todos os elementos em estudo para a análise dos mesmos na água.

Para todos os elementos em estudo conseguiu-se provar que o limite de detecção do método é, pelo menos, 10% do valor paramétrico estipulado na Lei-quadro da Água. Demonstrou-se também que, quer o coeficiente de variação do método quer o coeficiente de qualidade de calibração apresentam valores aceitáveis para todos os elementos em estudo. Pode-se concluir que os valores obtidos apresentam boa precisão, uma vez que apresentam boa repetibilidade e boa precisão intermédia.

A avaliação directa dá-nos a conhecer a exactidão dos métodos de ensaio. Ficou provado que, estatisticamente, não existem erros sistemáticos, que o valor de z-score se encontra sempre abaixo de 3, o que permite dizer que os resultados e que o desempenho do laboratório é satisfatório e que o erro relativo é inferior a 10%, valor estipulado pelo laboratório como aceitável.

Sendo assim, podemos dizer que o método do laboratório é preciso e exacto.



## 6. BIBLIOGRAFIA

Boss, C.B. and Fredeen, K.J., 1997. *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Perkin Elmer.

Boumans, P.W.J.M, 1987. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy Part 1: Methodology, Instrumentation, and Performance*, John Wiley & Sons.

Boumans, P.W.J.M, 1987. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 2: Applications and Fundamentals*, John Wiley & Sons.

Cunha, L.V., Gonçalves, A.S., Figueiredo, V.A., Lino, M., 1980. *A gestão da água – princípios fundamentais e sua aplicação em Portugal*. Fundação Calouste Gulbenkian (Ed.), Lisboa.

Decreto-Lei nº236/98, Diário da Republica – I Série – A de 1998-08-01.

Decreto-Lei nº243/2001, Diário da Republica – I Série – A de 2001-09-06.

Directiva nº75/440/CEE, Conselho de 16 de Junho de 1975, relativa à qualidade das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros.

Directiva nº79/869/CEE, Conselho de 09 de Outubro de 1979, relativa a métodos de medida e à frequência das amostragens e da análise e da análise das águas superficiais destinadas à produção de água potável nos Estados-membros.

Directiva nº80/778/CEE, Conselho de 15 de Julho de 1980, relativa à qualidade da água destinada ao consumo Humano.

Directiva nº98/83/CE, Conselho de 3 de Novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo Humano.

Doménech, F., 2001. *Água*. Suplemento especial do jornal “Público” de 1 de Abril de 2001.

Eurachem, 2000. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2<sup>nd</sup> Edition.

Fox, S.C.S., 1972. *Water – a study of its properties, its constitution, its circulation on the earth and its utilisation by man*. Greenwood Press Publishers.

Guia RELACRE nº13, 2000. *Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química*, RELACRE, Lisboa.

Guia RELACRE nº3, Janeiro 1996. *Validação de Resultados em Laboratórios Químicos*, RELACRE, Lisboa.

Guia RELACRE nº9, Setembro 1998. *Alguns Exemplos de Cartas de Controlo em Laboratórios de Análise Química*, RELACRE, Lisboa.

Harris, D.C., 2001. *Análise Química Quantitativa*, 5<sup>a</sup> Edição, LTC Editora.

ISO 11885, 1996 *Water quality –Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, International Standards.

Krantz, D. and Kifferstein, B., 1997. *Water pollution and society*. John Wiley and Sons.

Miller, J.N. and Miller, J.C., 2000. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, Prentice Hall.

Murray, R.W., Miller, D.J. and Kric, K.A., 2000. *Analysis of Major and Trace Elements in Rocks, Sediments, and Interstitial Waters by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*, Technical Note 29.

Relatório Técnico nº64770, 2003. Programa Interlaboratorial de Análise de Água – Centro de Metrologia em Química.

Rosa, M.C., Nogueira, C.A. and Trancoso, M.A., 2001. *Programa de garantia da qualidade aplicado à determinação de metais em lamas industriais*, INETI.

Saraiva, I., 2001. *Água e Ambiente: o constatar de uma realidade inquietante*. Suplemento do jornal “Público” de 15 de Agosto.

Simas, L.F., 1997. *Água para consumo humano – perspectivas gerais sobre as suas características e o seu tratamento*. Química, 67, 15-20.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 2000. *Principles of Instrumental Analysis*, 5<sup>th</sup> Edition, Saunders College Publishing.

#### **Referências electrónicas:**

- [1] – [www.inag.pt](http://www.inag.pt) (consultado em Maio 2007)
- [2] – <http://www.jobinyvon.com/usadivisions/Emission/applications/ICP03.pdf>  
(consultado em Janeiro 2007)
- [3] – [www.kntc.re.kr](http://www.kntc.re.kr) (consultado em Janeiro 2007)



## **ANEXO I**

### **Validação para a quantificação de CRÓMIO em águas**



## VALIDAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE CRÓMIO EM ÁGUAS

### Validação Indirecta

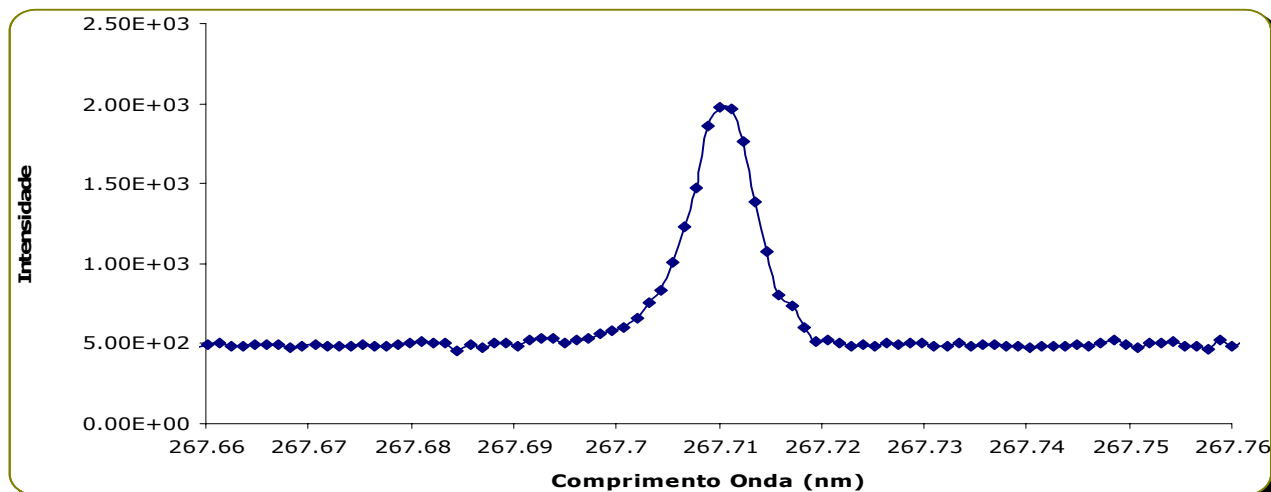


Figura I.25 - Autosearch referente ao Crómio ( $\lambda = 267.716$  nm)

Tabela I.32 - Intensidade do sinal em função da concentração

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	0.141	-0.0452	0.0112	0.0356	0.0953	0.24
0.010	9.49	9.76	10.8	10.0	0.671	1.67
0.020	19.1	18.8	21.8	19.9	1.63	4.05
0.030	28.6	28.7	31.5	29.6	1.61	4.00
0.040	38.5	37.6	43.1	39.7	2.94	7.30
0.050	47.7	49.1	54.6	50.5	3.63	9.01
0.060	57.6	58.3	65.1	60.3	4.16	10.3
0.070	67.0	69.3	76.3	70.9	4.87	12.1
0.080	76.7	78.6	87.0	80.8	5.48	13.6
0.100	97.2	97.8	108.7	101.2	6.46	16.0

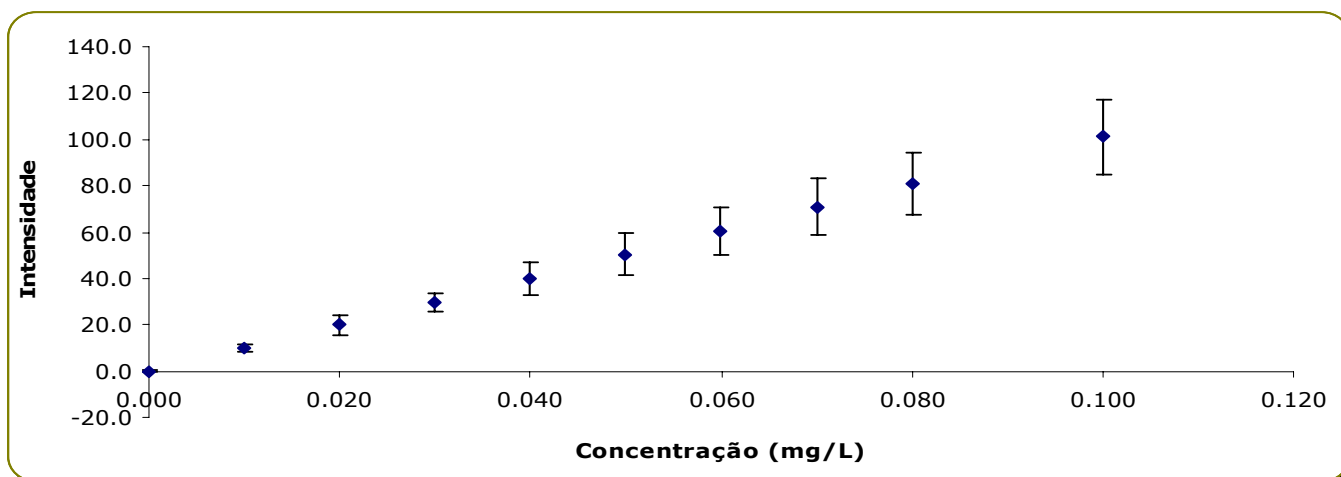
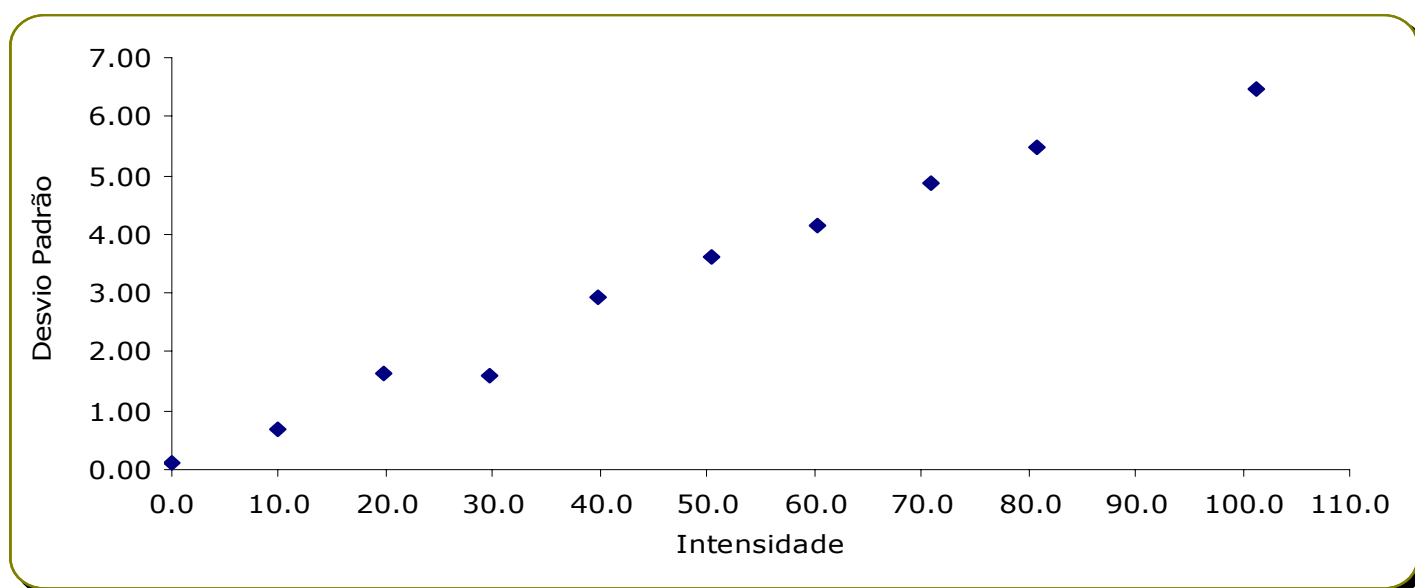


Figura I.26 - Intensidade vs. concentração e respectivo intervalo de confiança



**Figura I.27 - Desvio padrão em função da Intensidade**

### Recta de calibração

**Tabela I.33 - Teste de hipóteses (Teste t)**

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	0.141	-0.0452	0.0112	0.0356	0.0953	0.24
0.010	9.49	9.76	10.8	10.0	0.671	1.67
0.020	19.1	18.8	21.8	19.9	1.63	4.05
0.030	28.6	28.7	31.5	29.6	1.61	4.00
0.040	38.5	37.6	43.1	39.7	2.94	7.30
0.050	47.7	49.1	54.6	50.5	3.63	9.01
0.060	57.6	58.3	65.1	60.3	4.16	10.3
0.070	67.0	69.3	76.3	70.9	4.87	12.1
0.080	76.7	78.6	87.0	80.8	5.48	13.6
0.100	97.2	97.8	108.7	101.2	6.46	16.0

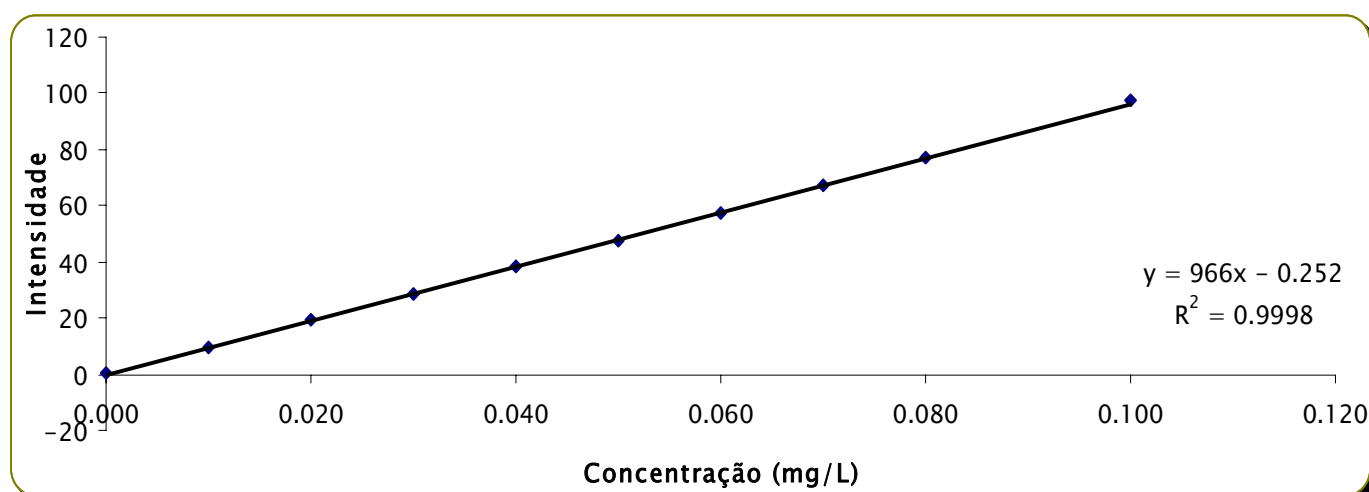


Figura I.28 - Recta de calibração

Tabela I.34 - Parâmetros da recta de calibração

Declive	966 ± 3.47
Ordenada na Origem	-0.25 ± 0.19
Coefficiente de Correlação	0.99992
Sensibilidade	966 (mg/L)

sy/x =	0.14
sm =	1.51
sb =	0.08

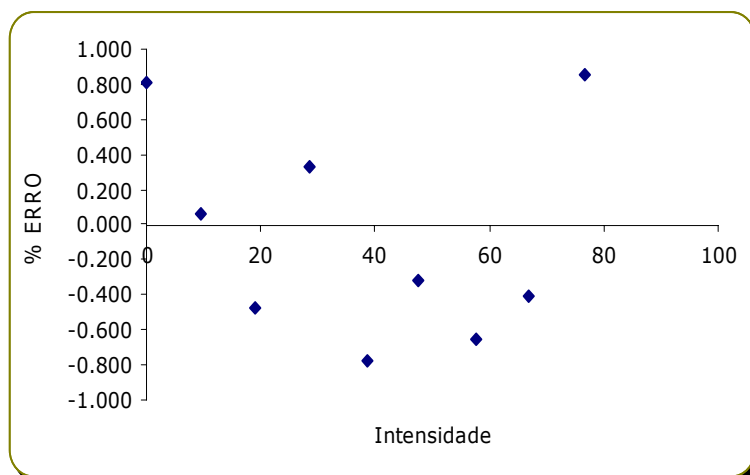
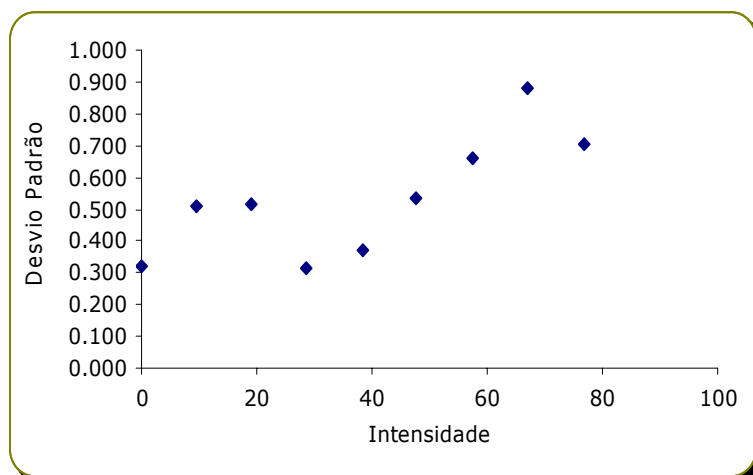


Figura I.29 - Intensidade vs. desvio padrão

Figura I.30 - Intensidade vs. erro

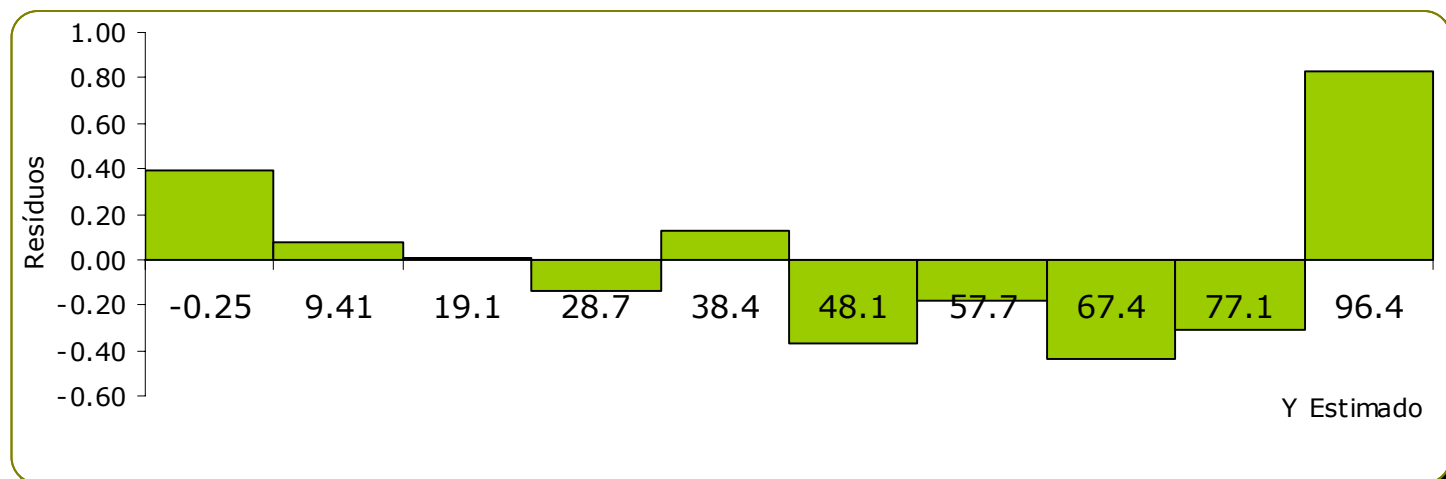


Figura I.31 - Gráfico de Resíduos

### Coeficiente de variação do método (CV m)

$S_{\text{método}}$	1.50E-04
$CV_m =$	0.33

### Correlação

Para estudar a correlação entre os valores, aplica-se o teste t.

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$t_{\text{calculado}} =$	227
--------------------------	-----

### Coeficiente de qualidade de calibração (CQC) <sup>[29]</sup>

<b>CQC =</b>	0.6 %
--------------	-------

### Gama de trabalho

Tabela I.35 - Intensidades referentes ao primeiro e ultimo padrão

$j$ (Leituras)	$y_{1,j}$	$y_{2,j}$
1	11.5	116
2	11.7	118
3	11.0	116
4	9.4	111
5	11.6	116
6	11.4	113
7	12.4	115
8	10.5	113
9	9.08	112
10	11.5	116
$y$ , Média	11.0	114
$S^2_1$ e $S^2_2$	1.09E+00	4.84E+00

<b>PG</b>	4.44	<	5.35
-----------	------	---	------

### Limite de detecção (LDM) e limite de quantificação (LQM)

Tabela I.36 - Leituras efectuadas ao P0 (padrão mais baixo)

<i>Leitura P1</i>	<i>Concentração (µg/L)</i>	
1	0.964	<b>LDM = <math>X_0 + 3.3 S_0</math></b>
2	1.36	
3	0.976	LDM 3.00 µg/L
4	1.63	
5	1.61	<b>LQM = <math>X_0 + 10 S_0</math></b>
6	1.34	
7	2.31	LQM 6.12 µg/L
8	1.12	
9	1.21	LDM = ( 3.3 $S_{v/x}$ ) / b
10	2.16	
<b>Média (<math>X_0</math>)</b>	1.47	LDM = 0.494 µg/L
<b>Desvio p. (<math>S_0</math>)</b>	0.465	LQM = ( 10 $S_{v/x}$ ) / b
		LQM = 1.50 µg/L

### Precisão

Tabela I.37 - Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem

<b>Leitura</b>	<b>Concentração (µg/L)</b>	<b>ordem</b>	<b>Concentrações ordenadas</b>
1	20.7	10	19.1
2	19.1	1	19.3
3	20.2	4	19.8
4	20.4	7	20.2
5	20.3	5	20.3
6	19.8	3	20.3
7	20.4	8	20.4
8	20.3	6	20.4
9	20.7	9	20.7
10	19.3	2	20.7

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{20.7 - 20.1}{0.545} = 1.05$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{19.1 - 20.1}{0.545} = -1.92$$

Tabela I.38 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	19.1	19.3	20.7	20.7
Media excluindo os 2 valores	20.4		20.0	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.279		0.518	
<b>G</b>	<b>0.511</b> > 0.168		<b>0.950</b> > 0.168	

padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	11.6	7	9.47
2	11.7	8	9.79
3	11.2	4	10.7
4	9.79	2	11.2
5	11.7	9	11.5
6	11.5	5	11.6
7	12.4	10	11.6
8	10.7	3	11.7
9	9.47	1	11.7
10	11.6	6	12.4

Tabela I.39 – Leituras da concentração do

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{12.4 - 11.2}{0.914} = 1.32$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{9.47 - 11.2}{0.914} = -1.85$$

Média	11.2	
Desv P.(Sri)	0.914	
G p	1.32	< 2.29
G1	-1.85	< 2.29

Tabela I.40 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	9.47	9.49	11.7	12.4
Media excluindo os 2 valores	11.5		10.9	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.479		0.873	
<b>G</b>	<b>0.524</b> > 0.168		<b>0.955</b> > 0.168	

Tabela I.41 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
---------	---------------------	-------	-------------------------

1	23.5	10	18.2
2	21.9	9	18.9
3	18.9	2	19.1
4	19.8	4	19.8
5	20.1	5	20.1
6	20.8	7	20.7
7	21.6	8	20.8
8	19.1	3	21.6
9	18.2	1	21.9
10	20.7	6	23.5

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{23.5 - 20.5}{1.60} = 1.92$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{18.2 - 20.5}{1.60} = -1.45$$

Média	20.5	
Desv P.(Sri)	1.60	
G p	1.92	< 2.29
G1	-1.45	< 2.29

Tabela I.42 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	18.2	18.9	21.9	23.5
Media excluindo os 2 valores	20.9		19.9	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	1.38		1.14	
<b>G</b>	<b>0.865 &gt; 0.168</b>		<b>0.712 &gt; 0.168</b>	

Tabela I.43 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	103	9	99.0
2	105	10	99.1
3	103	8	100
4	99.0	1	101
5	103	6	102
6	100	3	103
7	102	5	103
8	101	4	103
9	99.1	2	103
10	103	7	105

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{105 - 102}{1.93} = 1.76$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{99.0 - 102}{1.93} = -1.42$$

Média	102	
Desv P.(Sri)	1.93	
G p	1.76	< 2.29
G1	-1.42	< 2.29

Tabela I. 44 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	99.0	99.1	103	105
Media excluindo os 2 valores	102		101	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	1.50		1.61	
<b>G</b>	<b>0.778</b> > 0.168		<b>0.836</b> > 0.168	

Tabela I. 45 - Leituras da concentração do MRC RELACRE Setembro 2006 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	80.2	2	78.3
2	81.9	7	80.2
3	82.6	9	80.3
4	81.7	6	81.0
5	78.3	1	81.1
6	81.1	5	81.7
7	83.4	10	81.9
8	82.3	8	82.3
9	81.0	4	82.6
10	80.3	3	83.4

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{83.4 - 81.3}{1.46} = 1.46$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{78.3 - 81.3}{1.46} = -2.06$$

Média	81.3	
Desv P.(Sri)	1.46	
G p	1.46	< 2.29
G1	-2.06	< 2.29

Tabela I.46 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	78.3	80.2	82.6	83.4
Media excluindo os 2 valores	81.8		80.8	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.994		1.27	
<b>G</b>	<b>0.681</b> > 0.168		<b>0.872</b> > 0.168	

## Repetibilidade

Tabela I.47 – Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade

Elemento Cr	x 1	x 2	x 3	média	S <sub>ri</sub>	r	x <sub>2</sub> - x <sub>1</sub>	x <sub>3</sub> - x <sub>2</sub>	CV <sub>r</sub>
----------------	-----	-----	-----	-------	-----------------	---	---------------------------------	---------------------------------	-----------------



MRC - RELACRE Fev '07	20.7	20.3	20.7	20.6	0.23	0.64	-0.41	0.39	1.1
	19.1	19.8	19.3	19.4	0.38	1.06	0.75	0.49	2.0
	20.2	20.4	20.4	20.3	0.13	0.37	0.25	0.04	0.7
	20.4	20.3	20.5	20.4	0.07	0.20	-0.09	0.14	0.3
Padrão prepara do no Lab	90.1	89.4	90.9	90.2	0.75	2.09	-0.70	1.50	0.8
	90.2	90.5	89.5	90.0	0.48	1.35	0.27	0.94	0.5
	89.9	89.4	89.8	89.7	0.26	0.72	-0.48	0.41	0.3
Padrão prepara do no Lab	9.86	10.9	10.4	10.4	0.50	1.38	0.99	0.48	4.8
	10.3	9.75	10.6	10.2	0.44	1.22	-0.50	0.88	4.3
	9.66	10.4	9.40	9.81	0.50	1.38	0.70	0.96	5.1
Padrão prepara do no Lab	80.2	81.7	83.4	81.8	1.60	4.45	1.46	1.74	2.0
	81.9	78.3	82.3	80.8	2.23	6.19	-3.60	4.07	2.8
	82.6	81.1	81.0	81.5	0.92	2.56	-1.53	0.12	1.1

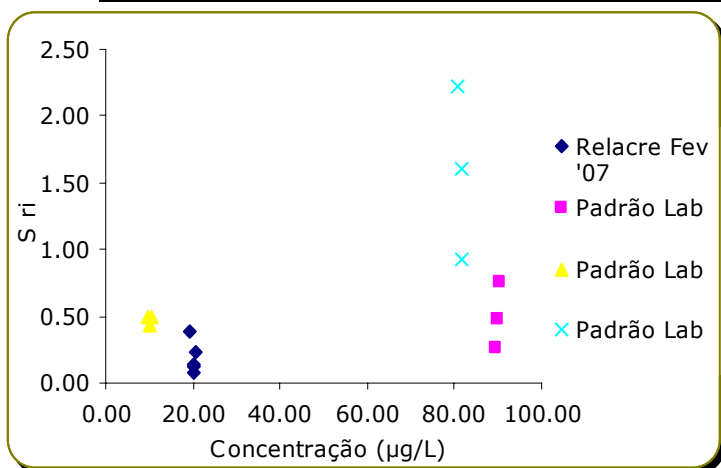


Figura I.32 - - Desvio padrão de repetibilidade

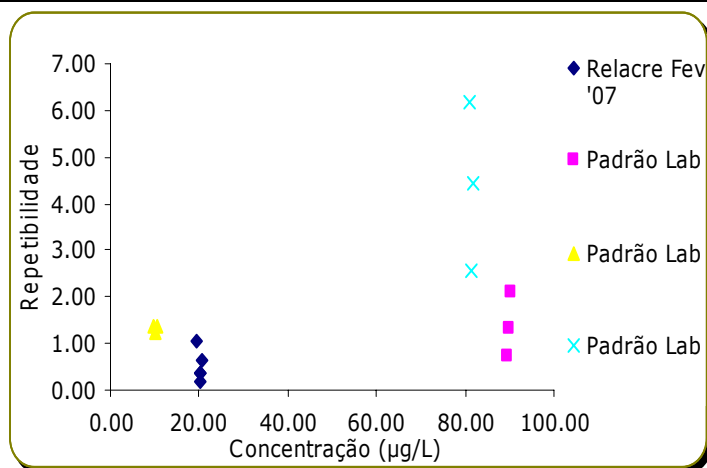


Figura I.33 – Limite de repetibilidade

## Precisão Intermédia

Tabela I. 48 – Precisão Intermédia para o P2 fazendo varia os dias de análise

	X <sub>1</sub> (µg/L)	X <sub>2</sub> ( µg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P2	9.35	11.6	5.08E+00
	10.3	11.7	2.22E+00
	9.66	11.2	2.29E+00
	10.9	9.79	1.13E+00
	9.75	11.7	3.79E+00
	10.4	11.5	1.28E+00
	10.4	12.4	3.96E+00
	10.6	10.7	3.60E-03

Tabela I. 49 – Precisão intermédia para o P8 fazendo varia os dias de análise

	9.40	9.47	4.49E-03
	9.86	11.6	2.92E+00
Soma			2.27E+01
S <sub>i</sub> (T)	<b>10.6</b>		
R <sub>z</sub>	<b>29.8</b>		

	X <sub>1</sub> ( µg/L)	X <sub>2</sub> ( µg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P8	81.7	80.2	2.22E+00
	82.2	81.9	1.44E-01
	81.2	82.6	1.96E+00
	81.1	81.7	2.70E-01
	81.6	78.3	1.12E+01
	81.0	81.1	4.90E-03
	82.1	83.4	1.72E+00
	82.3	82.3	4.00E-04
	81.5	81.0	2.70E-01
	81.9	80.3	2.56E+00
Soma			2.04E+01
S <sub>i</sub> (T)	<b>10.1</b>		
R <sub>z</sub>	<b>28.3</b>		

Tabela I. 50 - Precisão intermédia para o P9 fazendo varia os dias de análise

	X <sub>1</sub> ( µg/L)	X <sub>2</sub> ( µg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P9	103	103	3.60E-01
	102	105	7.29E+00
	103	103	4.00E-02
	102	99.0	9.24E+00
	103	103	1.00E-02
	103	100	6.76E+00
	102	102	4.00E-02
	100	101	1.17E+00
	102	99.1	5.76E+00
	103	103	0.00E+00
Soma			3.07E+01
S <sub>i</sub> (T)	<b>12.4</b>		
R <sub>z</sub>	<b>34.7</b>		

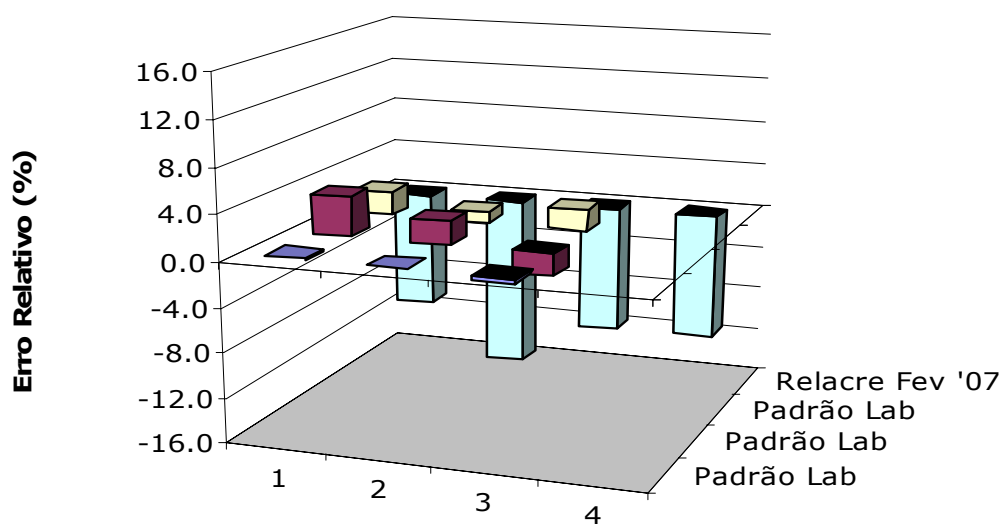
## Recuperação

Tabela I. 51 - Percentagem de recuperação

	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )
Amostra Água	0.27	0.51	0.26
Amostra Água com spike	79.1	80.0	79.5
<b>% Recuperação</b>	<b>98.6</b>	<b>99.3</b>	<b>99.1</b>

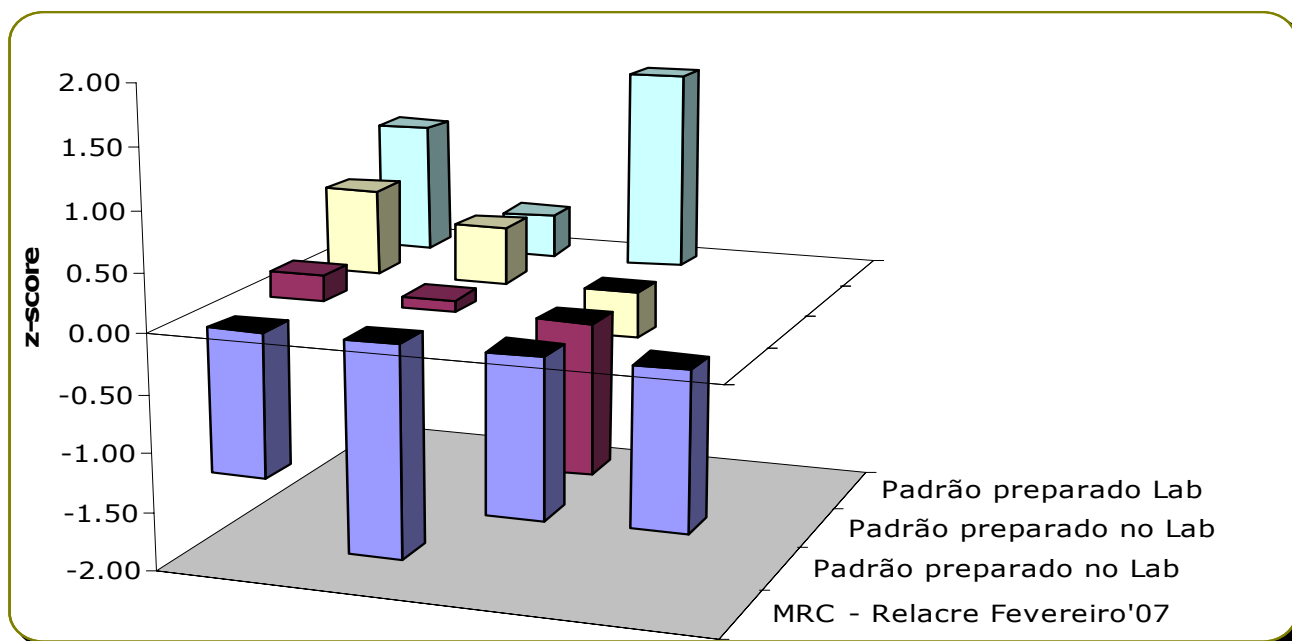
## Validação Directa

### Erro relativo



**Figura I.34 – Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório**

### Factor de desempenho – z-score



**Figura I.35 – z-score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório**

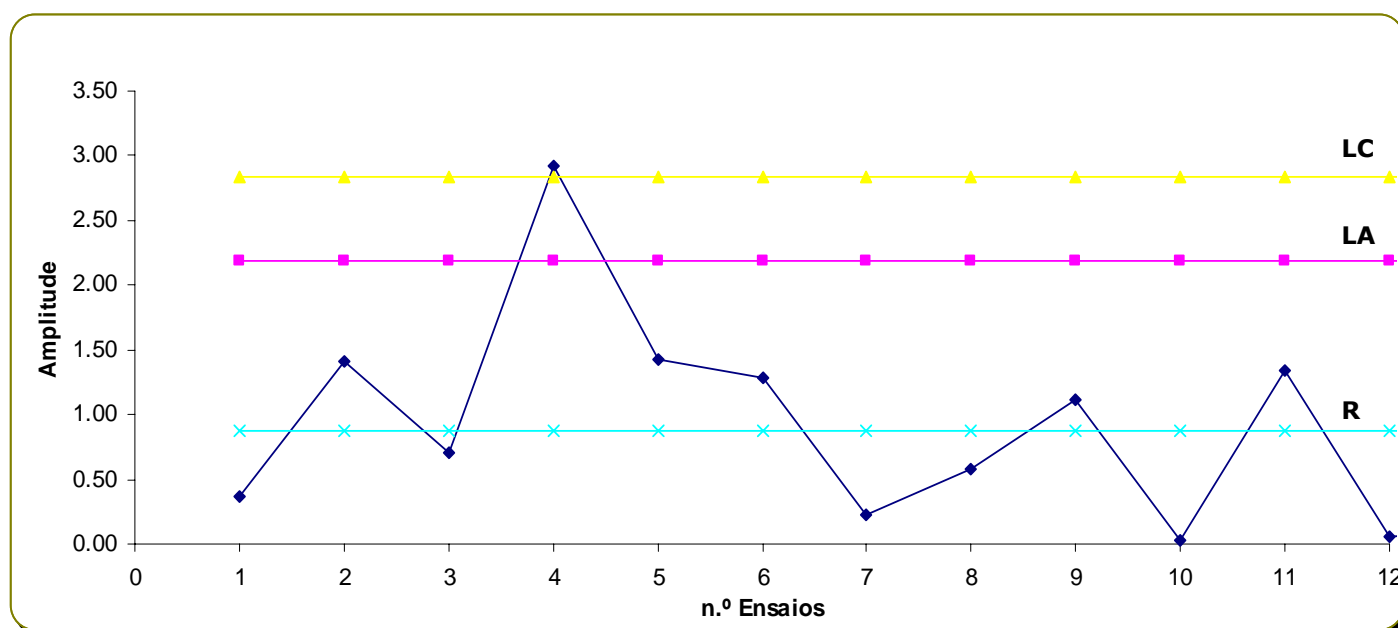
### Teste de hipóteses – Teste *t*

**Tabela I. 52 – Teste *t* para o MRC utilizado e para padrões preparados no Laboratório**

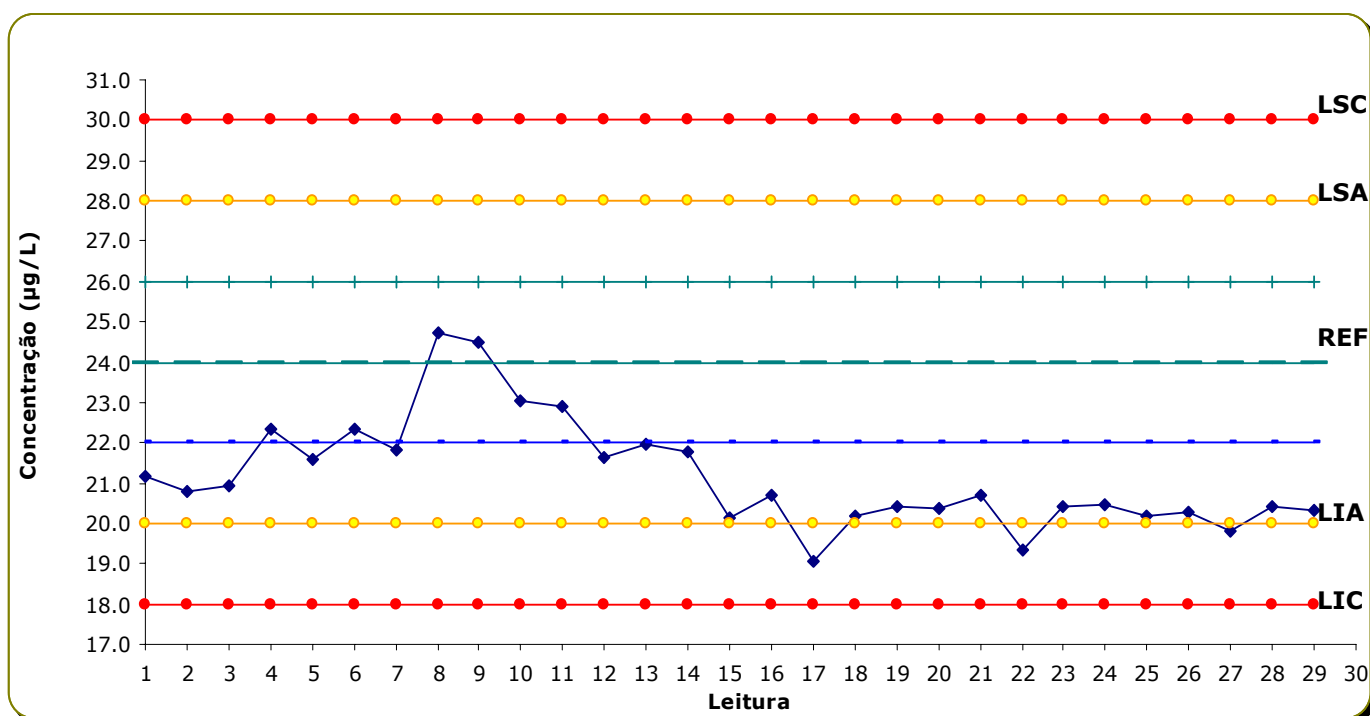
Elemento Cr	X 1 (µg/L)	X 2 (µg/L)	X 3 (µg/L)	Média (µg/L)	S <sub>x lab</sub>	X <sub>ref</sub>	t <sub>calculado</sub>	DECISÃO ( t <sub>0.05, n-2</sub> = 4.303)
MRC - RELACRE Fev '07	20.7	20.3	20.7	20.6	2.0	23	-0.18	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	19.1	19.8	19.3	19.4	2.0	23	-0.27	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	20.2	20.4	20.4	20.3	2.0	23	-0.20	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	20.4	20.3	20.5	20.4	2.0	23	-0.20	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	90.1	89.4	90.9	90.2	0.75	90	0.00	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	90.2	90.5	89.5	90.0	0.48	90	0.00	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	89.9	89.4	89.8	89.7	0.26	90	-0.01	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	9.86	10.9	10.4	10.4	0.50	10	0.06	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

	10.3	9.75	10.6	10.2	0.44	10	0.04	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	9.66	10.4	9.40	9.81	0.50	10	-0.03	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	80.2	81.7	83.4	81.8	1.60	80	0.04	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	81.9	78.3	82.3	80.8	2.23	80	0.02	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	82.6	81.1	81.0	81.5	0.92	80	0.03	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

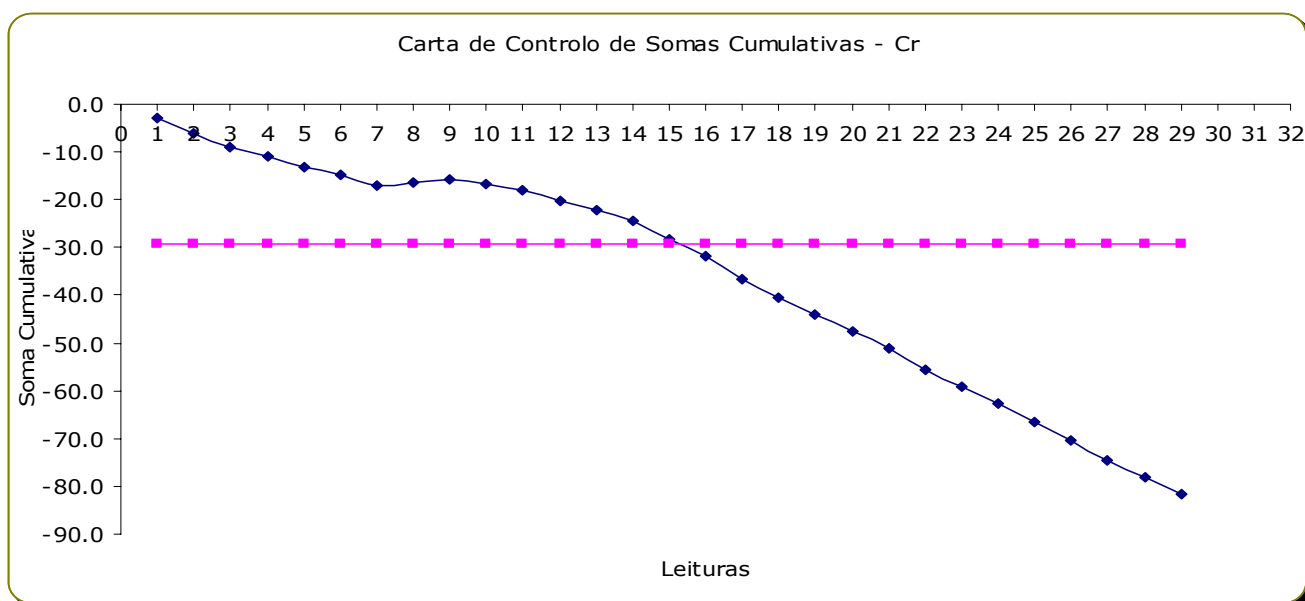
## Cartas de controlo



**Figura I.36 – Carta de controlo de amplitudes**



**Figura I.37 – Carta de controlo de médias ou indivíduos**



**Figura I.38 – Carta de somas cumulativas**







## **ANEXO II**

### **Validação para a quantificação de NIQUEL em águas**

## VALIDAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE NIQUEL EM ÁGUAS

### Validação Indirecta

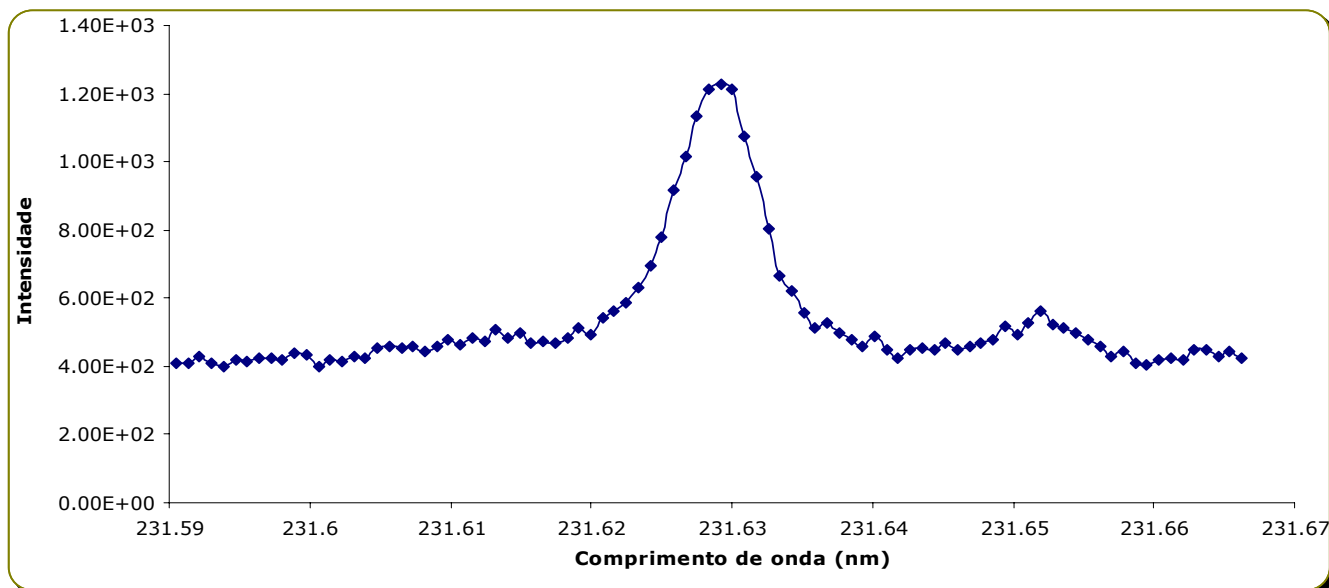
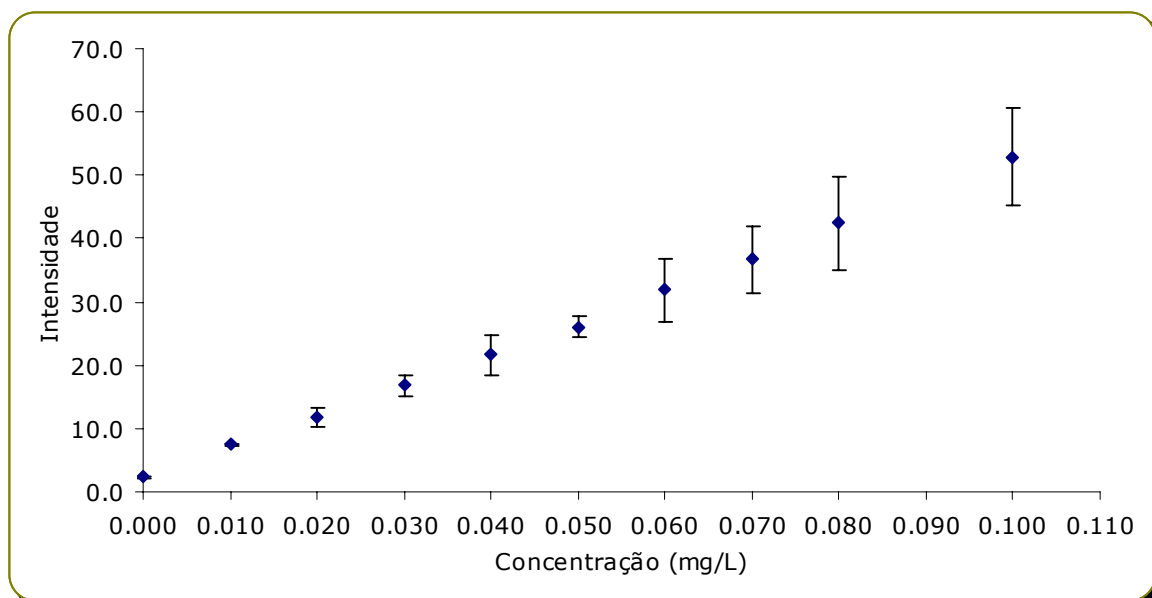


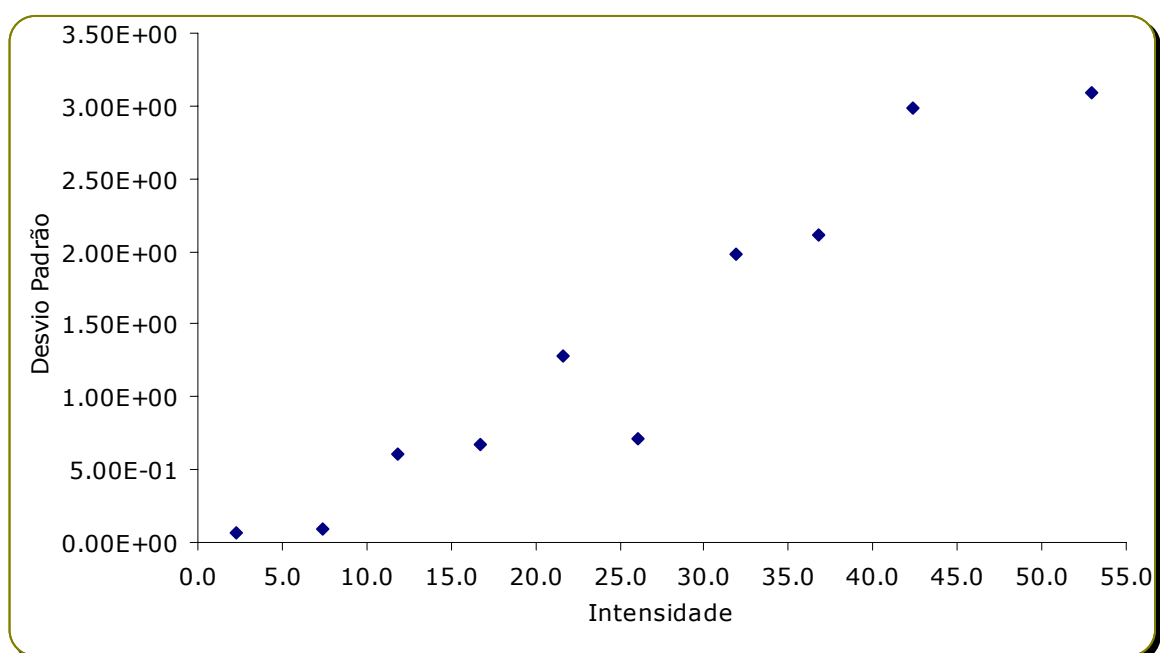
Figura II.39 – Autosearch referente ao Níquel ( $\lambda = 231.604$  nm)

Tabela II. 53 – Intensidade do sinal em função da concentração

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	2.33	2.24		2.28	6.843E-02	0.17
0.010	7.39	7.51		7.45	8.811E-02	0.22
0.020	11.6	11.5	12.6	11.9	6.119E-01	1.52
0.030	16.6	16.2	17.5	16.8	6.682E-01	1.66
0.040	20.8	21.1	23.1	21.7	1.280E+00	3.18
0.050	25.3	26.3	26.6	26.1	7.172E-01	1.78
0.060	30.5	31.1	34.2	31.9	1.984E+00	4.93
0.070	34.9	36.4	39.0	36.8	2.118E+00	5.26
0.080	40.0	41.5	45.7	42.4	2.990E+00	7.42
0.100	50.4	52.0	56.4	52.9	3.086E+00	7.66



**Figura II.40 – Intensidade vs. concentração e respectivo intervalo de confiança**



**Figura II.41 – Desvio padrão em função da Intensidade**

## Recta de calibração

Tabela II. 54 – Teste de hipóteses (Teste t)

Concentração (mg/L)	Intensidade	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio Padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0.000	2.33	0.165	0.392	0.7	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.010	7.39	0.481	0.394	2.1	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.020	11.6	-0.082	0.382	-0.4	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.030	16.6	0.237	0.287	1.4	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.040	20.8	-0.326	0.292	-1.9	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.050	25.3	-0.602	0.491	-2.1	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.060	30.5	-0.084	0.211	-0.7	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.070	34.9	-0.486	0.410	-2.1	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.080	40.0	-0.106	0.514	-0.4	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.100	50.4	0.805	0.553	2.5	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto

Tabela II. 55 - Recta de calibração

Declive	474 ± 3.90
Ordenada na Origem	2.17 ± 0.22
Coefficiente de Correlação	0.99959
Sensibilidade	474 (mg/L)

$s_{y/x} =$	0.16
$s_m =$	1.69
$s_b =$	0.09

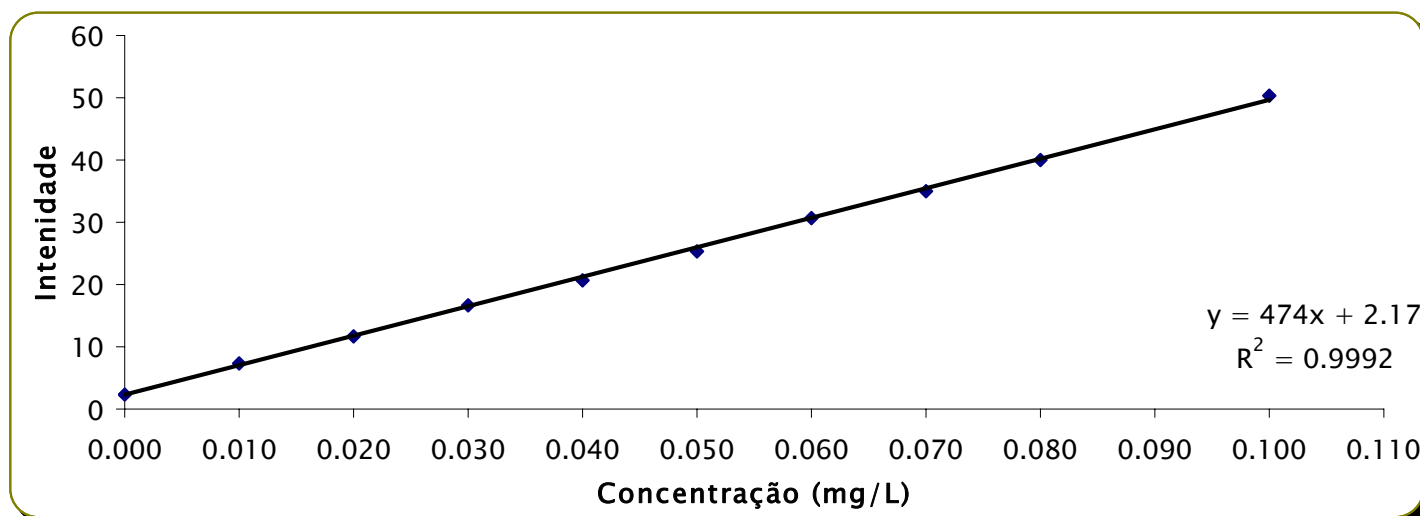


Figura II.42 – Recta de calibração

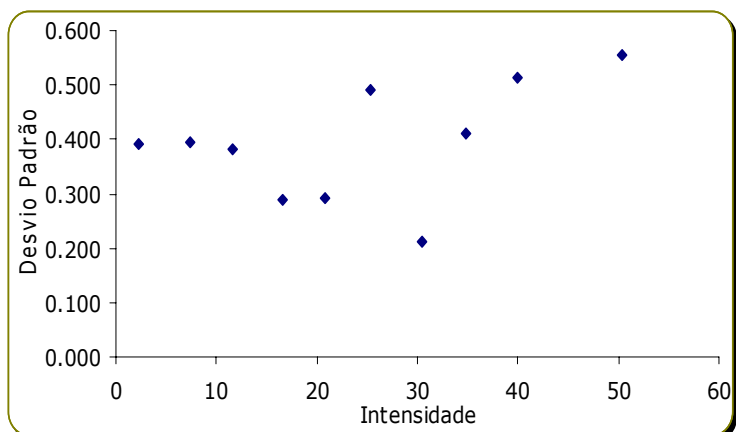


Figura II.43 - Intensidade vs. desvio padrão

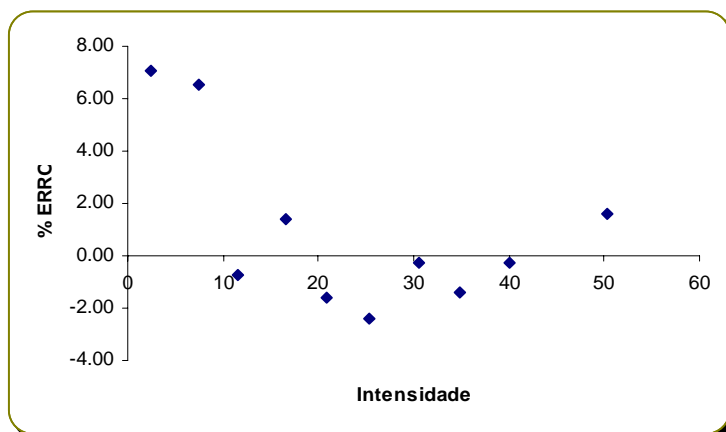


Figura II.44 - Intensidade vs erro

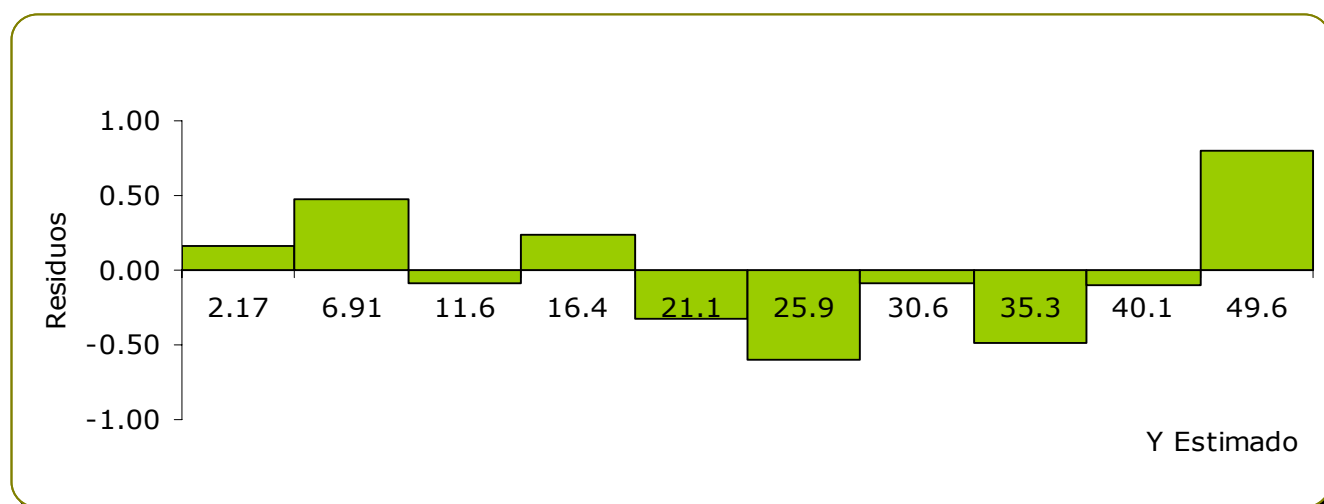


Figura II.45 - Gráfico de resíduos

### Coeficiente de variação do método (CV m)

$S_{\text{método}}$	0.00034
$CV_m =$	0.75 %

### Correlação

Para estudarmos a correlação entre os nossos valores, aplicamos o teste t.

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$t_{\text{calculado}} =$	99.1
--------------------------	------

**Coeficiente de qualidade de calibração (CQC)**

$$CQC = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right)^2}{n-1}} * 100$$

$$CQC = 1.0 \%$$

**Gama de trabalho****Tabela II. 56 – Intensidade do sinal do primeiro e último padrão**

<i>j</i> (Leituras)	$y_{1,i}$	$y_{2,i}$
1	8.33	61.2
2	6.99	60.9
3	7.80	61.7
4	8.63	59.6
5	8.47	61.1
6	8.13	62.7
7	7.42	60.6
8	8.84	59.9
9	8.35	62.1
10	7.35	61.4
$y$ , Média	8.03	61.1
$S^2_1$ e $S^2_2$	3.74E-01	9.01E-01
<b>PG</b>	2.41	< <b>5.35</b>

**Limite de detecção (LDM) e limite de quantificação (LQM)****Tabela II. 57 – Leituras efectuadas ao P0 (padrão mais baixo)**

<i>Leitura P1</i>	<i>Concentração (µg/L)</i>	
1	-0.153	<b>LDM = <math>X_0 + 3.3 S_0</math></b> LDM <b>2.03</b> µg/L
2	-0.418	
3	0.0867	<b>LQM = <math>X_0 + 10 S_0</math></b> LQM <b>5.80</b> µg/L
4	0.696	
5	0.533	LDM = ( $3.3 S_{y/x}$ ) / b LDM = 0.113 µg/L
6	-0.478	
7	0.518	LQM = ( $10 S_{y/x}$ ) / b LQM = 0.343 µg/L
8	1.28	
9	-0.153	
10	-0.132	
<b>Média (<math>X_0</math>)</b>	0.178	
<b>Desvio p. (<math>S_0</math>)</b>	0.562	

## Precisão

Tabela II. 58 – Concentração do MRC da RELACRE de Fevereiro 07 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	24.2	10	22.6
2	23.4	6	22.7
3	22.6	1	22.9
4	23.9	9	23.2
5	23.2	4	23.2
6	23.4	7	23.4
7	22.7	2	23.4
8	23.2	5	23.4
9	22.9	3	23.9
10	23.4	8	24.2

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{24.2 - 23.3}{0.502} = 1.88$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{22.6 - 23.3}{0.502} = -1.27$$

Média	23.3	
Desv P.(Sri)	0.502	
G p	1.88	< 2.29
G1	-1.27	< 2.29

Tabela II. 59 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	22.6	22.7	23.9	24.2
Media excluindo os 2 valores	23.4		23.1	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.428		0.319	
<b>G</b>	<b>0.854</b> > 0.168		<b>0.636</b> > 0.168	

Tabela II. 60 – Concentração do P3 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	11.46	8	10.29
2	11.47	9	10.55
3	10.76	5	10.73
4	10.29	1	10.76
5	10.93	6	10.76
6	10.55	2	10.93
7	11.53	10	11.02
8	11.02	7	11.46
9	10.76	4	11.47
10	10.73	3	11.53

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{101.7 - 100.7}{0.492} = 1.38$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{74.4 - 75.8}{0.914} = -1.57$$

Média	11.0	
Desv P.(Sri)	0.420	
G p	1.38	< 2.29
G1	-1.57	< 2.29

Tabela II. 61 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	10.3	10.6	11.5	11.5
Media excluindo os 2 valores	11.1		10.8	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.349		0.344	
<b>G</b>	<b>0.831</b> > 0.168		<b>0.820</b> > 0.168	

Tabela II. 62 – Concentração do padrão intermédio e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	101.2	3	101.0
2	103.1	10	101.1
3	101.6	6	101.2
4	102.8	9	101.3
5	101.1	2	101.4
6	101.4	5	101.6
7	101	1	101.7
8	101.3	4	101.8
9	101.7	7	102.8
10	101.8	8	103.1

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{103.1 - 102}{0.710} = 10.97$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{101.0 - 102}{0.710} = -0.986$$

Média	102	
Desv P.(Sri)	0.710	
G p	1.97	< 2.29
G1	-0.986	< 2.29

Tabela II. 63 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	101.0	101.1	102.8	103.1
Media excluindo os 2 valores	101.9		101.4	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.705		0.290	
<b>G</b>	<b>0.408</b> > 0.168		<b>0.993</b> > 0.168	



Tabela II. 64 – Concentração do padrão mais alto e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	90.3	6	88.0
2	90.9	7	88.8
3	90.3	5	88.8
4	88.8	3	89.8
5	88.0	1	90.3
6	91.2	10	90.3
7	91.0	9	90.9
8	91.0	8	91.0
9	89.8	4	91.0
10	88.8	2	91.2

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{91.2 - 90.0}{1.13} = 1.09$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{88.0 - 90.0}{1.13} = -1.79$$

Média	90.0	
Desv P.(Sri)	1.13	
G p	1.09	< 2.29
G1	-1.79	< 2.29

Tabela II. 65 - Teste G para valores anómalos

	2 menores	2 Maiores
	88.0    88.8	91.0    91.2
Media excluindo os 2 valores	90.4	89.7
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.810	1.10
<b>G</b>	<b>0.715 &gt; 0.168</b>	<b>0.972 &gt; 0.168</b>

Tabela II. 66 – Concentração do MRC RELACRE Setembro 2006 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	89.8	4	85.8
2	85.8	1	87.2
3	91.9	7	89.6
4	92.3	8	89.8
5	89.6	3	89.8
6	87.2	2	90.8
7	93.9	10	91.9
8	93.5	9	92.3
9	90.8	6	93.5
10	89.8	5	93.9

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{93.9 - 90.5}{2.61} = 1.32$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{85.8 - 90.5}{2.61} = -1.80$$

Média	90.5	
Desv P.(Sri)	2.61	
G p	1.32	< 2.29
G1	-1.80	< 2.29

Tabela II. 67 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	85.8	87.2	93.5	93.9
Media excluindo os 2 valores	91.4		89.6	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	1.72		2.23	
<b>G</b>	<b>0.659</b> > 0.168		<b>0.853</b> > 0.168	

### Repetibilidade

Tabela II. 68 – Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade

Elemento Ni	X 1 (µg/L)	X 2 (µg/L)	X 3 (µg/L)	Média (µg/L)	S <sub>ri</sub>	r	x2 - x1	x3 - x2	CV <sub>r</sub>
MRC - RELACRE Fev '07	24.2	23.2	22.9	23.4	0.705	1.96	-0.99	0.37	3.0
	23.4	23.4	23.4	23.4	0.025	0.07	-0.02	0.03	0.1
	22.6	22.7	23.1	22.8	0.254	0.71	0.02	0.43	1.1
	23.9	23.2	22.9	23.3	0.526	1.46	-0.73	0.29	2.3
MRC - Rel Dez '06	6.35	7.10	6.64	6.70	0.376	1.04	0.75	0.45	5.6
	5.93	5.70	5.72	5.78	0.125	0.35	-0.22	0.01	2.2
Padrão prepara do no Lab	90.3	90.9	90.3	90.5	0.358	1.00	0.62	0.62	0.4
	88.8	88.8	91.2	89.6	1.41	3.94	-0.03	2.47	1.6
	91.0	91.0	89.8	90.6	0.687	1.91	-0.02	1.18	0.8
Padrão prepara do no Lab	101	102	102	102	0.306	0.85	0.60	0.20	0.3
	103	101	101	102	0.907	2.52	-1.70	0.30	0.9
	101	101	102	101	0.351	0.98	0.30	0.40	0.3
MRC - RELACR E Maio '07	17.7	20.6	17.0	18.4	1.92	5.35	2.90	3.64	10
	23.0	24.2	22.5	23.2	0.874	2.43	1.23	1.69	3.8
	24.4	24.2	24.2	24.3	0.111	0.31	-0.13	0.09	0.5
MRC - RELACR E Set '06	89.8	92.3	93.9	92.0	2.08	5.80	2.52	1.62	2.3
	85.8	89.6	93.5	89.6	3.88	10.7	3.79	3.97	4.3
	91.9	87.2	90.8	90.0	2.48	6.89	-4.75	3.61	2.8

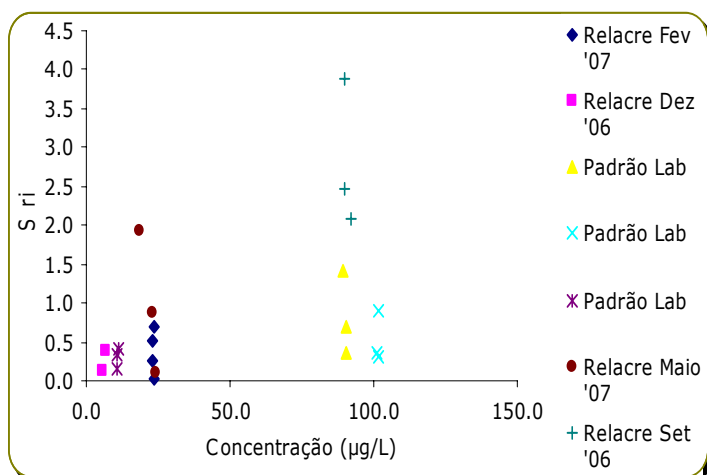


Figura II.46 - Desvio padrão da repetibilidade

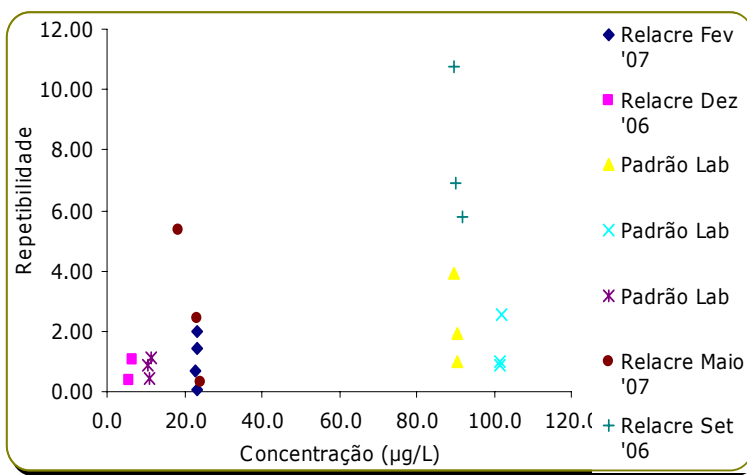


Figura II.47 -Limite de repetibilidade

## Precisão intermédia

Tabela II. 69 -Precisão intermédia para o P2 fazendo variar os dias de análise

	$X_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$X_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P2	11.5	11.5	4.90E-03
	11.5	9.2	5.13E+00
	10.8	10.6	2.25E-02
	10.3	12.1	3.10E+00
	10.9	11.8	7.22E-01
	10.6	11.2	4.10E-01
	11.5	10.0	2.48E+00
	11.0	12.4	1.96E+00
	10.8	11.6	6.40E-01
	10.7	9.8	8.24E-01
Soma			1.53E+01
$S_i$ (T)			<b>8.74</b>
$R_z$			<b>24.5</b>

**Tabela II. 70 -Precisão intermédia para o P8 fazendo variar os dias de análise**

	$X_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$X_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P8	81.3	83.7	5.48E+00
	80.5	81.3	7.22E-01
	80.2	80.2	1.00E-04
	80.1	82.8	7.24E+00
	81.1	84.4	1.11E+01
	77.3	83.1	3.35E+01
	79.9	81.0	1.12E+00
	79.3	80.5	1.42E+00
	79.8	84.2	1.88E+01
	80.7	84.5	1.43E+01
Soma			9.37E+01
$S_i(T)$	<b>21.6</b>		
$R_z$	<b>60.6</b>		

**Tabela II. 71 -Precisão intermédia para o P9 fazendo variar os dias de análise**

	$X_1$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$X_2$ ( $\mu\text{g/L}$ )	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P9	101	104	5.29E+00
	103	103	1.00E-02
	102	104	7.84E+00
	103	101	4.41E+00
	101	103	5.29E+00
	101	106	2.21E+01
	101	103	2.25E+00
	101	101	1.00E-02
	102	105	1.09E+01
	102	104	4.41E+00
Soma			6.25E+01
$S_i(T)$	<b>17.7</b>		
$R_z$	<b>49.5</b>		

## Recuperação

**Tabela II. 72 - Percentagem de recuperação de uma amostra desconhecida para o Níquel**

	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )
Amostra Água	0.52	0.88	1.4
Amostra Água com spike	811	807	808
<b>% Recuperação</b>	<b>101</b>	<b>101</b>	<b>101</b>

## Validação Directa

### Erro relativo

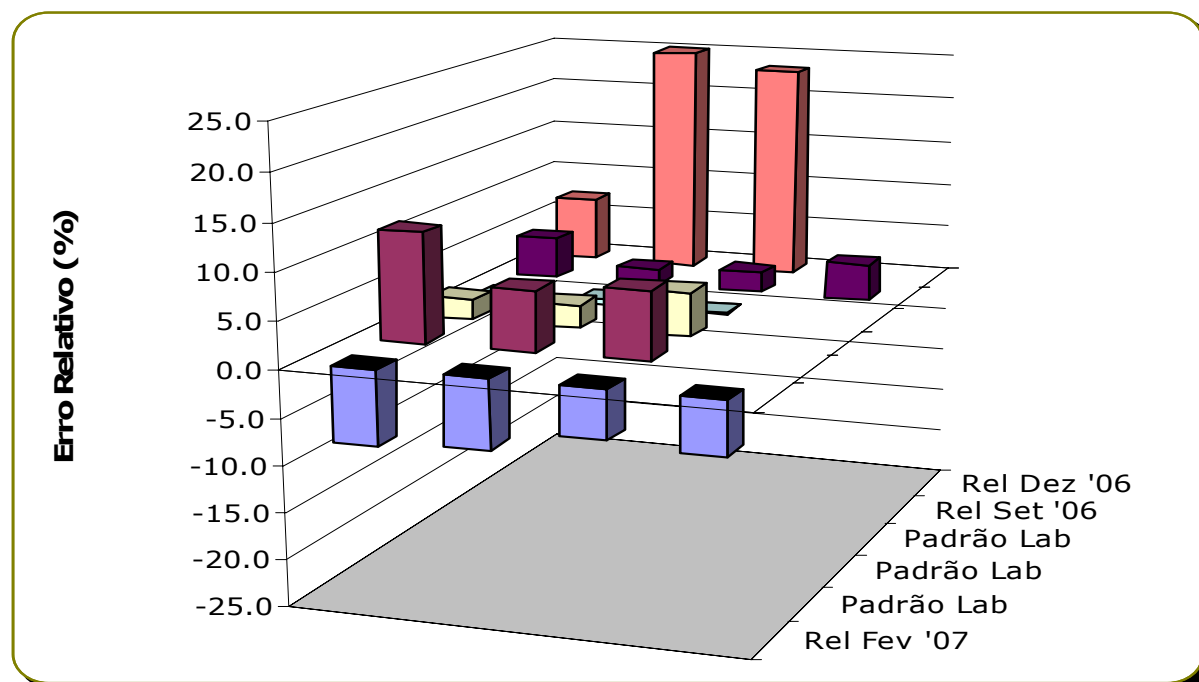


Figura II.48 – Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório

### Factor de desempenho – z-score

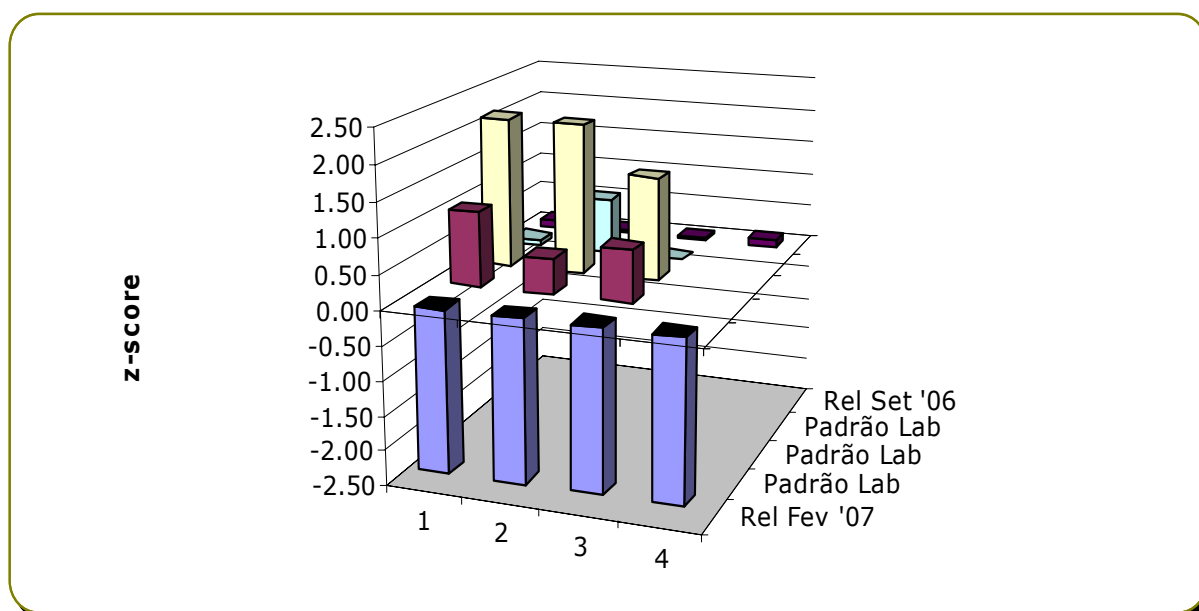


Figura II.49 – z-score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório

**Teste de hipóteses – Teste t****Tabela II. 21– Teste t para o MRC utilizado e para padrões preparados no Laboratório**

<b>Elemento Ni</b>	<b>X 1 (µg/L)</b>	<b>X 2 (µg/L)</b>	<b>X 3 (µg/L)</b>	<b>Média (µg/L)</b>	<b>S<sub>x lab</sub></b>	<b>X<sub>ref</sub> (µg/L)</b>	<b>t calculado</b>	<b>DECISÃO ( t<sub>0.05, n-2</sub> = 4.303)</b>
MRC - RELACRE Fev '07	24.7	24.2	22.7	23.9	26.0	85.0	-4.07	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	23.9	25.7	22.8	24.1	26.0	85.0	-4.06	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	24.1	25.7	24.2	24.6	26.0	85.0	-4.02	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	23.4	25.8	24.3	24.5	26.0	85.0	-4.03	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Rel Dez '06	6.349	5.926	5.704	6.0	0.25	5.60	2.72	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	11.5	10.0	12.1	11.2	1.09	10.0	1.87	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	9.21	11.2	11.6	10.7	1.27	10.0	0.89	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	10.6	11.8	9.82	10.7	0.99	10.0	1.30	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	104	106	103	104	1.86	100	3.76	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	103	103	101	103	1.17	100	3.74	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	104	101	104	103	2.01	100	2.59	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC - RELACRE Set'06	89.8	92.3	93.9	92.0	36.0	88.0	0.19	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	85.8	89.6	93.5	89.6	36.0	88.0	0.08	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	91.9	87.2	90.8	90.0	36.0	88.0	0.10	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	90.5	94.2	89.8	91.5	36.0	88.0	0.17	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	90.3	91.2	88.8	90.1	1.23	90.0	0.17	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	90.9	91.0	89.8	90.6	0.68	90.0	1.42	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	90.3	91.0	88.8	90.0	1.12	90.0	0.02	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

### Cartas de controlo

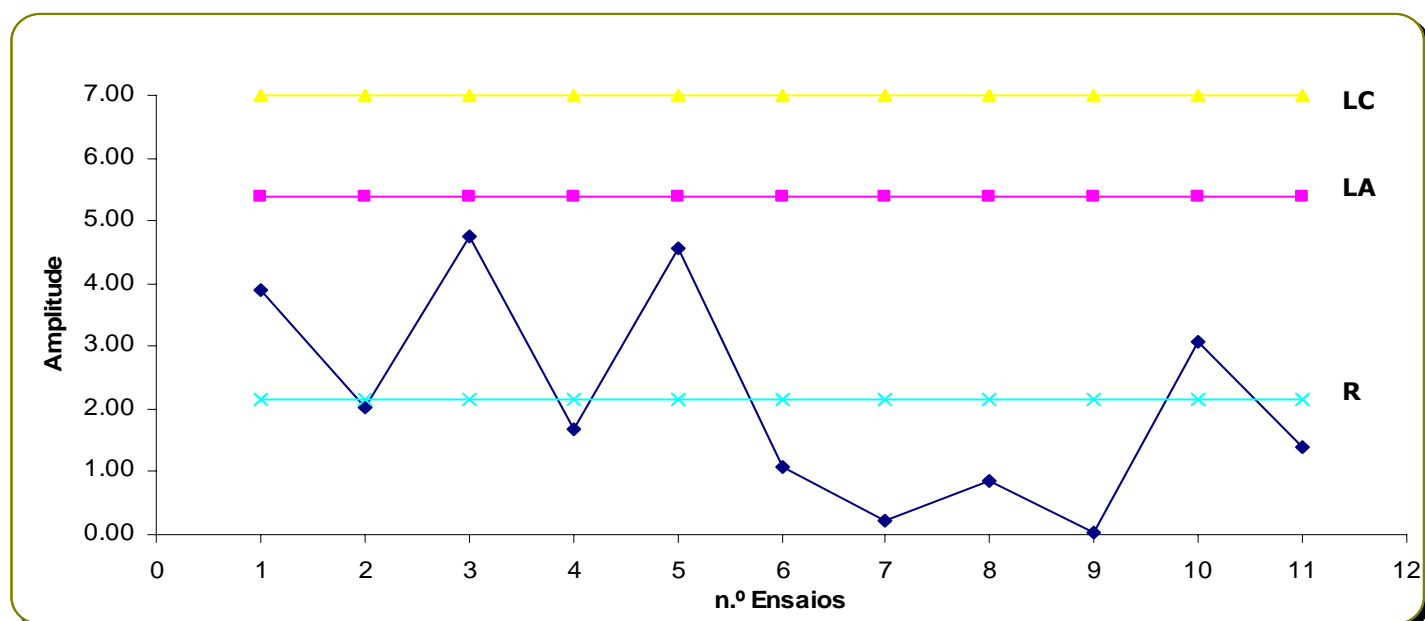


Figura II.50 – Carta de controlo de amplitudes

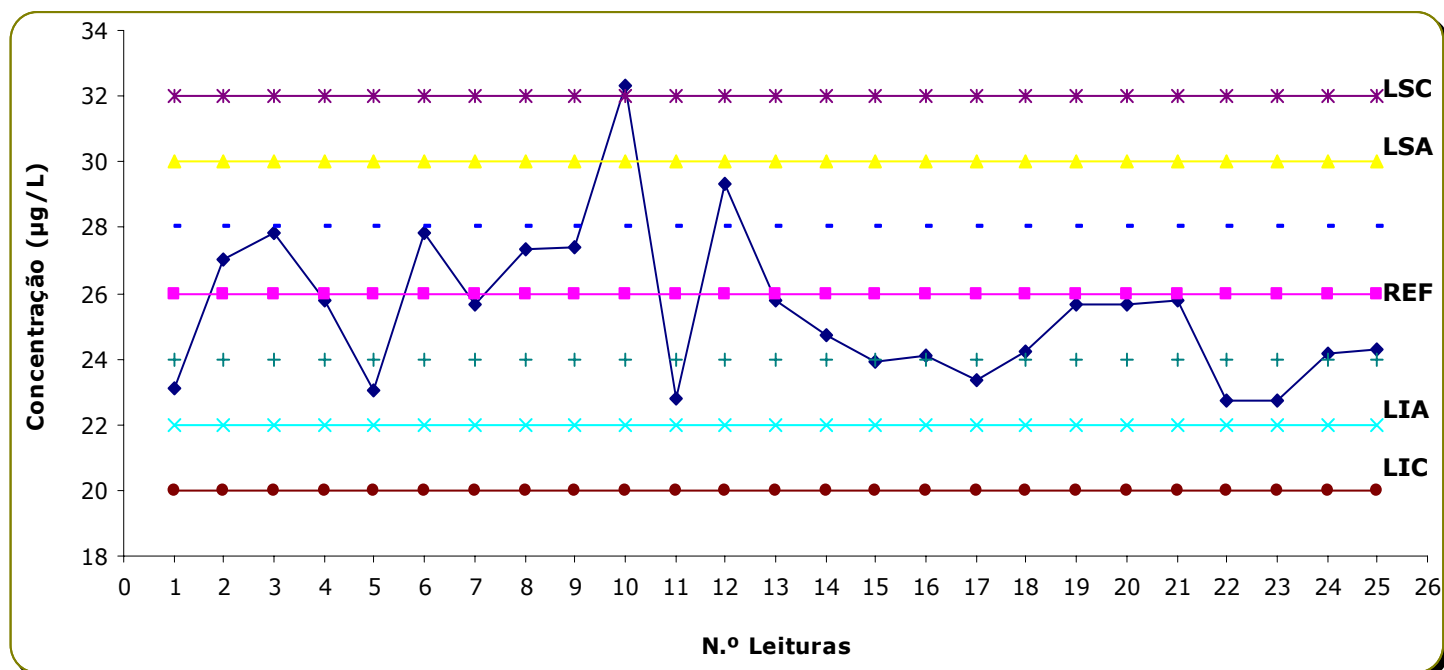
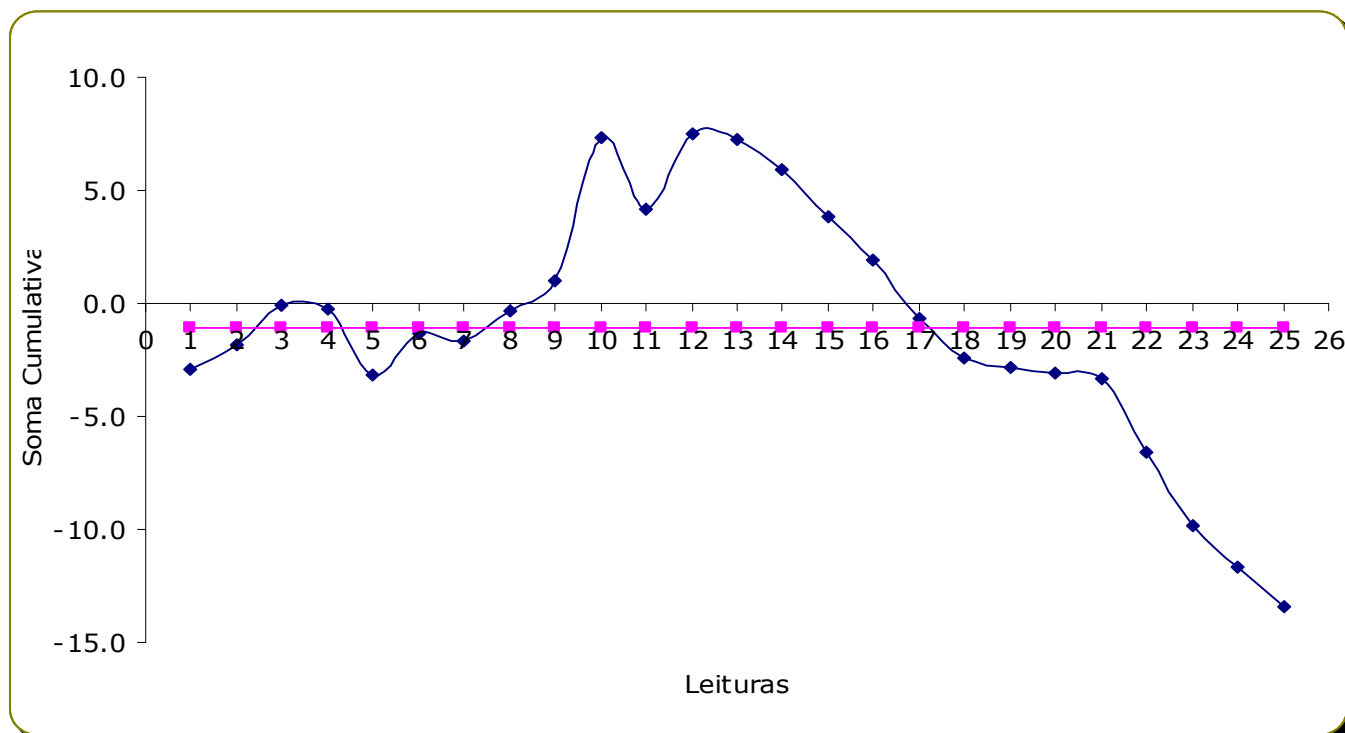


Figura II.51 – Carta de controlo de médias ou indivíduos



**Figura II.52 – Carta de somas cumulativas**



## **ANEXO III**

### **Validação para a quantificação de FERRO em águas**

## VALIDAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE FERRO EM ÁGUAS

### Validação Indirecta

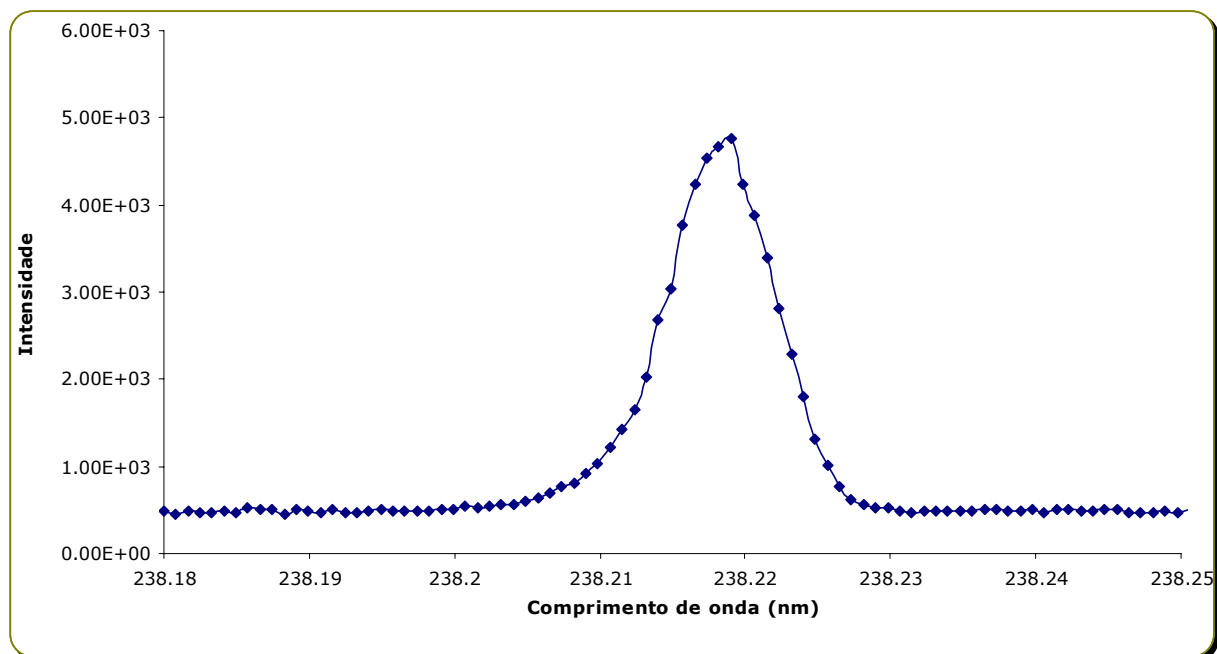


Figura III. 53 – Autosearch referente ao Ferro ( $\lambda = 238.204$  nm)

Tabela III. 74 – Intensidade do sinal em função da concentração

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	33.8	32.3	32.2	32.8	0.866	2.15
0.020	70.4	78.7	62.6	70.6	8.05	20.0
0.040	93.2	97.6	90.1	93.6	3.74	9.29
0.060	121	126	117	121	4.40	10.9
0.080	148	160	145	151	7.91	19.6
0.100	173	194	180	182	10.7	26.6
0.120	203	225	206	211	12.1	30.1
0.140	230	248	231	237	10.3	25.5
0.160	257	291	261	270	18.8	46.6
0.200	318	355	321	331	20.6	51.1

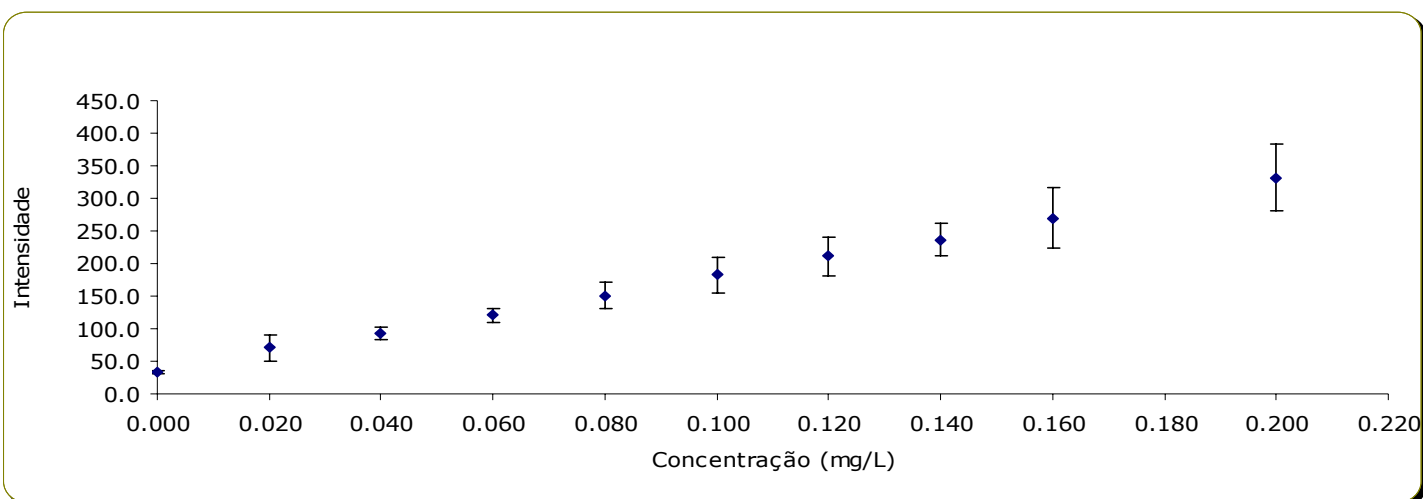


Figura III. 54 – Intensidade vs. concentração e respectivo intervalo de confiança

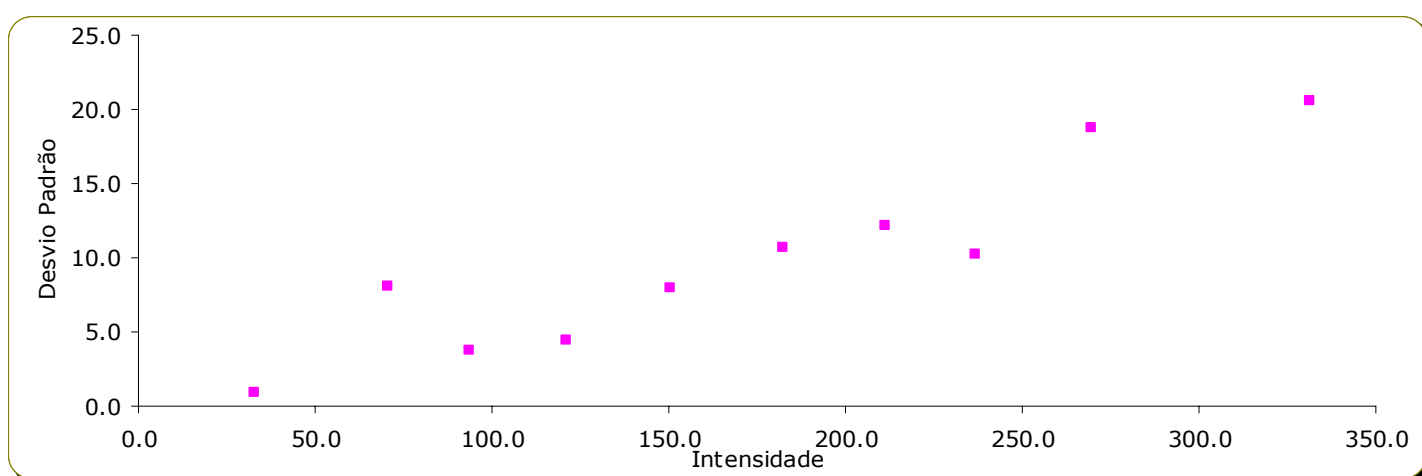


Figura III. 55 – Desvio padrão em função da intensidade

### Recta de calibração

Tabela III. 75 – Teste de hipóteses (Teste t)

Concentração (mg/L)	Intensidade	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio Padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0.000	32.2	-0.28	0.322	-1.5	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.020	62.6	1.42	0.449	5.5	O ponto não pertence à recta
0.040	90.1	0.24	0.924	0.4	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.060	117.2	-1.41	1.31	-1.9	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.080	144.7	-2.55	1.28	-3.5	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.100	179.7	3.70	1.63	3.9	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.120	205.8	1.08	1.19	1.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.140	231.0	-2.43	7.29	-0.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.160	261.0	-1.11	2.02	-1.0	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.200	320.8	1.35	2.80	0.8	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto

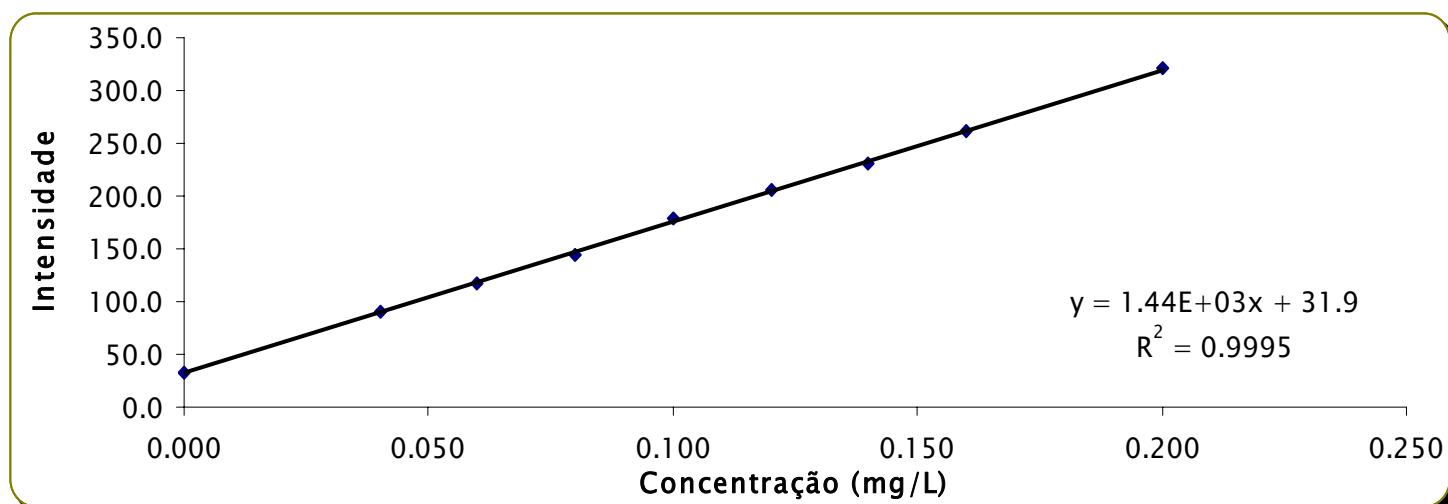


Figura III. 56 – Recta de calibração

Tabela III. 76 - Parâmetros da recta de calibração

Declive	1.44E+03 ± 10.5
Ordenada na Origem	31.9 ± 1.22
Coeficiente de Correlação	0.99975
Sensibilidade	1.44E+03 (mg/L)

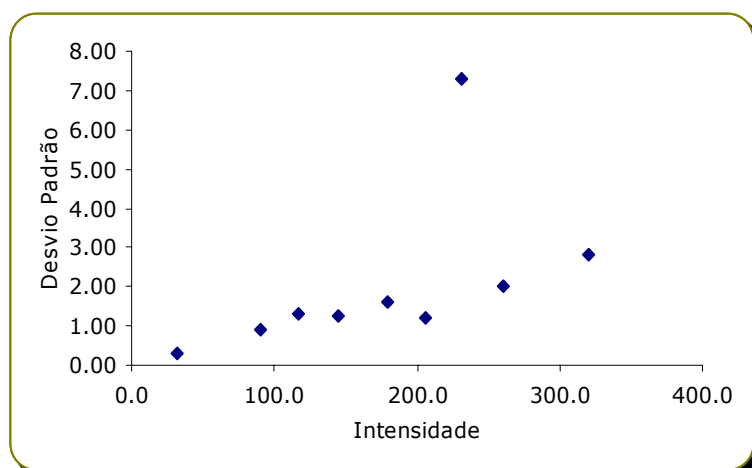


Figura III. 57 – Intensidade vs. desvio padrão

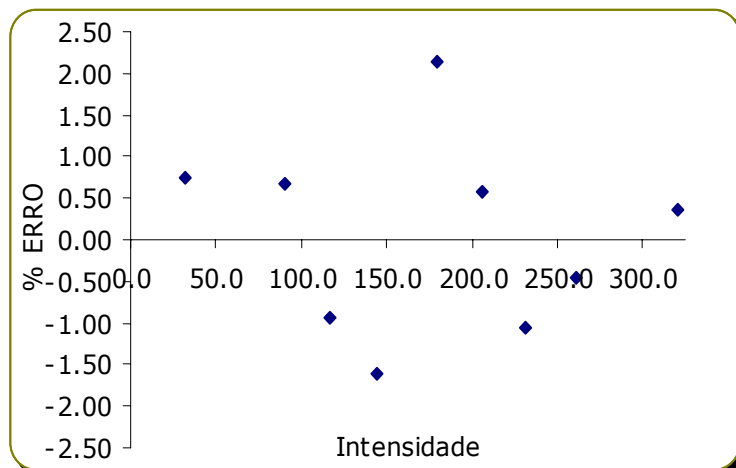


Figura III. 58 – Intensidade vs. erro

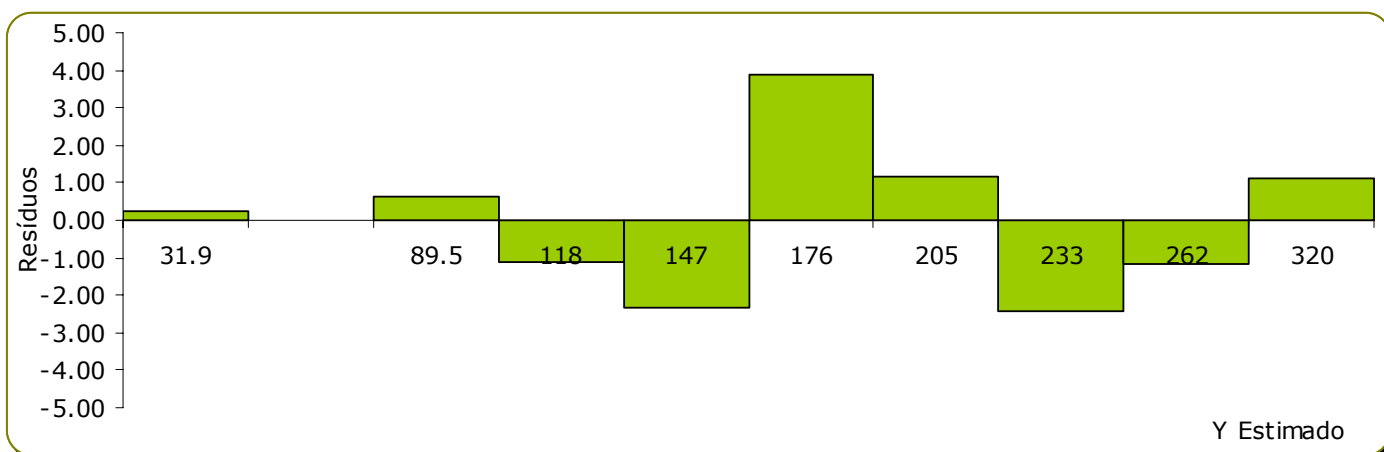


Figura III. 59 – Gráfico de resíduos

### Linearidade

$S_{yy} =$	6.46E+04
$S_{y/x} =$	0.81

$$DS^2 = -2.09E+10$$

$F_{\text{tab}} = 5.35 > PG$  – A função de calibração é Linear

$$PG = -5.00$$

### Coefficiente de variação do método (CV m)

$S_{\text{método}} =$	5.60E-04
$CV_m =$	0.56 %

### Correlação

Para estudarmos a correlação entre os nossos valores, aplicamos o teste t.

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$$t_{\text{calculado}} = 127$$

### Coefficiente de qualidade de calibração (CQC)

$$CQC = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{y_i} \right)}{n-1}} * 100$$

$$CQC = 1.10 \%$$

## Gama de trabalho

**Tabela III. 77 – Intensidade do sinal do primeiro e último padrão**

j (Leituras)	$y_{1,i}$	$y_{2,i}$
1	95.9	366
2	98.2	352
3	97.5	360
4	97.5	360
5	93.0	357
6	99.0	354
7	99.3	365
8	98.2	369
9	97.7	357
10	98.9	355
$y$ , Média	97.5	359
$S^2_1$ e $S^2_2$	3.44E+00	3.16E+01
<b>PG</b>	9.19	> 5.35

## Recta de calibração ponderada

**Tabela III. 78 – Parâmetros para determinar a recta de calibração ponderada**

	Concentração (mg/L)	Intensidade	$s_i$	$1 / s_i^2$	$W_i$	$w_i x_i$	$w_i y_i$	$w_i x_i y_i$	$w_i x_i^2$	$(y_i - y_{\text{estimado}})^2$	$w_i (y_i - y_{\text{est}})^2$
	0.000	32.2	0.271	13.6	6.77	0	218	0	0	0.057	0.386
	0.040	90.1	1.07	0.879	0.436	0.0174	39.3	1.57	6.98E-04	0.375	0.164
	0.060	117	0.676	2.19	1.09	0.0652	127	7.64	3.91E-03	1.22	1.32
	0.080	145	1.68	0.353	0.175	0.0140	25.3	2.03	1.12E-03	5.39	0.945
	0.100	180	1.93	0.269	0.134	0.0134	24.0	2.40	1.34E-03	14.9	1.99
	0.120	206	1.58	0.399	0.198	0.0237	40.7	4.89	2.85E-03	1.36	0.270
	0.140	231	2.48	0.162	0.080	0.0113	18.6	2.60	1.58E-03	5.84	0.470
	0.160	261	3.14	0.101	0.050	0.0080	13.1	2.10	1.29E-03	1.38	0.069
	0.200	321	2.60	0.148	0.073	0.0147	23.5	4.70	2.93E-03	1.30	0.095
Soma	0.900	1.58E+03	15.4	18.1	9.000	0.168	530	27.9	1.57E-02	31.8	5.72
Media	0.100	176	1.72	2.01	1.000	0.019	58.9	3.10	1.75E-03	3.54	0.635

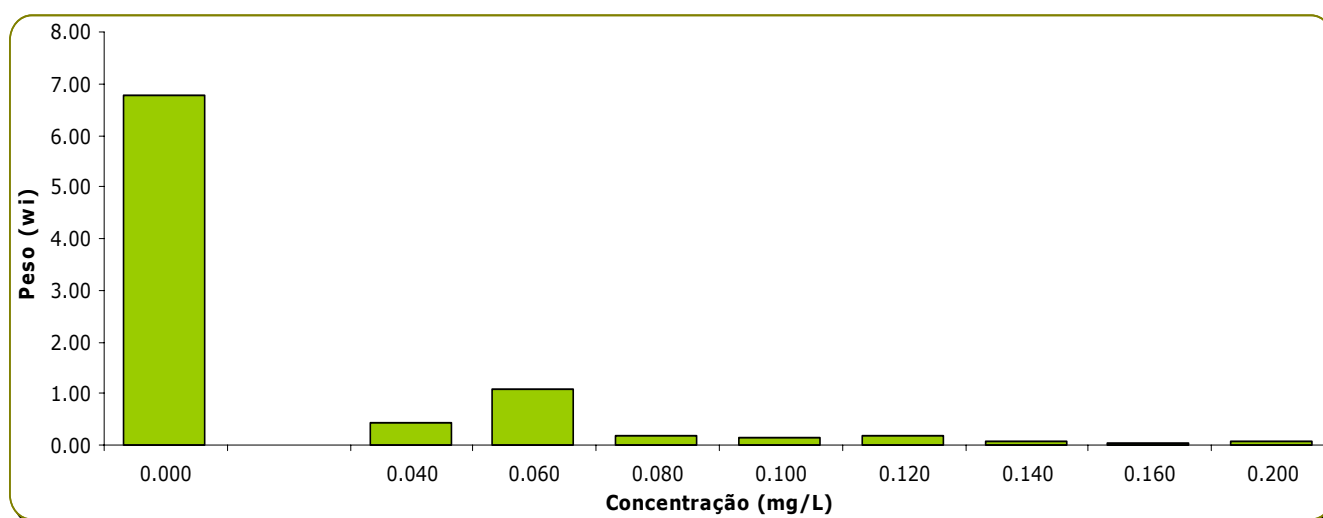


Figura III. 60 – Peso de cada padrão em função da concentração

Tabela III. 79 - Parâmetros da recta de calibração ponderada

Declive $w$	$1.43E+03 \pm 0.90$
Ordenada na Origem $w$	$32.1 \pm 3.36E-04$

### Limite de detecção (LDM) e limite de quantificação (LQM)

Tabela III. 80 – Leituras efectuadas ao P0 (padrão mais baixo)

Leitura P1	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	
1	0.299	<b>LDM = <math>X_0 + 3.3 S_0</math></b>
2	0.0708	
3	0.368	LDM = 0.889 $\mu\text{g/L}$
4	-0.197	
5	0.391	<b>LQM = <math>X_0 + 10 S_0</math></b>
6	0.373	
7	0.193	LQM = 2.42 $\mu\text{g/L}$
8	-0.206	
9	-0.0396	LDM = $(3.3 S_{v/x w}) / b_w$
10	0.105	
<b>Média (<math>X_0</math>)</b>	0.136	LDM = 2.08 $\mu\text{g/L}$
<b>Desvio p. (<math>S_0</math>)</b>	0.228	LQM = $(10 S_{v/x w}) / b_w$
		LQM = 0.630 $\mu\text{g/L}$

## Precisão

Tabela III. 81 – Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	51.7	2	51.2
2	52.3	6	51.7
3	53.0	8	51.8
4	52.7	7	52.0
5	52.2	5	52.2
6	54.0	10	52.3
7	53.9	9	52.7
8	51.8	3	53.0
9	51.2	1	53.9
10	52.0	4	54.0

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{54.0 - 52.5}{0.928} = 1.61$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{51.2 - 52.5}{0.928} = -1.40$$

Média	52.5	
Desv P.(Sri)	0.928	
G p	1.61	< 2.29
G1	-1.40	< 2.29

Tabela III. 82 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	51.2	51.7	53.9	54.0
Media excluindo os 2 valores	52.8		52.1	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.834		0.586	
<b>G</b>	<b>0.898</b> > 0.168		<b>0.631</b> > 0.168	

Tabela III. 83 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	39.3	1	39.3
2	40.8	7	40.3
3	40.4	3	40.4
4	40.3	2	40.4
5	40.4	4	40.5
6	41.3	9	40.8
7	41.5	10	40.8
8	40.8	6	41.2
9	40.5	5	41.3
10	41.2	8	41.5

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{41.5 - 40.4}{0.621} = 1.36$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{39.3 - 40.4}{0.621} = -2.11$$

Média	40.6	
Desv P.(Sri)	0.621	
G p	1.36	< 2.29
G1	-2.11	< 2.29



Tabela III. 84 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	39.3	40.3	41.3	41.5
Media excluindo os 2 valores	40.9		40.5	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.436		0.542	
<b>G</b>	<b>0.702</b> > 0.168		<b>0.872</b> > 0.168	

Tabela III. 85 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	208	9	199
2	199	1	200
3	204	7	201
4	204	6	202
5	202	5	202
6	200	2	204
7	207	8	204
8	209	10	207
9	202	4	208
10	201	3	209

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{209 - 204}{3.51} = 1.66$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{199 - 204}{03.51} = -1.34$$

Média	204	
Desv P.(Sri)	3.51	
G p	1.66	< 2.29
G1	-1.34	< 2.29

Tabela III. 86 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	199	200	208	209
Media excluindo os 2 valores	205		202	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	3.08		2.58	
<b>G</b>	<b>0.877</b> > 0.168		<b>0.736</b> > 0.168	

Tabela III. 87 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	178	6	174
2	174	1	176
3	176	2	177
4	177	3	177
5	181	10	177
6	179	7	178
7	177	4	179
8	179	8	179
9	181	9	181
10	177	5	181

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{181 - 178}{2.04} = 1.33$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{174 - 178}{2.04} = -1.90$$

Média	178	
Desv P.(Sri)	2.04	
G p	1.33	< 2.29
G1	-1.90	< 2.29

Tabela III. 88 - Teste G para valores anómalos

	2 menores	2 Maiores
	174    176	181    181
Media excluindo os 2 valores	179	177
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	1.45	1.69
<b>G</b>	<b>0.710</b> > 0.168	<b>0.825</b> > 0.168

Tabela III. 89 – Leituras da concentração do MRC RELACRE Setembro 2006 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	164	8	153
2	167	10	157
3	162	6	157
4	165	9	159
5	164	7	159
6	157	3	162
7	153	1	164
8	157	2	164
9	159	4	165
10	159	5	167

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{167 - 161}{4.33} = 1.42$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{153 - 161}{4.33} = -1.77$$

Média	161	
Desv P.(Sri)	4.33	
G p	1.42	< 2.29
G1	-1.77	< 2.29

**Tabela III. 90 - Teste G para valores anómalos**

	2 menores		2 Maiores	
	153	157	165	167
Media excluindo os 2 valores	162		160	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	3.37		3.78	
<b>G</b>	0.778 > 0.168		0.872 > 0.168	

## Repetibilidade

**Tabela III. 91 – Limite de repetibilidade (r) e coeficiente de variação de repetibilidade (CV<sub>r</sub>)**

Elemento Fe	x 1	x 2	x 3	média	S <sub>ri</sub>	r	x2 - x1	x3 - x2	CV <sub>r</sub>
MRC - RELACRE Fev '07	130	132	134	132	1.98	5.49	2.05	1.90	1.5
	128	133	131	131	2.53	7.02	5.05	2.60	1.9
	134	131	124	130	4.88	13.6	2.80	6.70	3.8
	131	131	142	134	6.28	17.5	0.15	10.80	4.7
MRC - Rel Dez '06	122	126	124	124	2.15	5.99	4.30	2.40	1.7
	123	119	125	122	3.16	8.78	3.50	6.30	2.6
	124	127	119	123	4.01	11.16	3.40	8.00	3.3
	125	123	130	126	3.63	10.09	1.50	6.90	2.9
Amostr a Descon hecida	192	188	188	189	2.06	5.72	3.48	0.16	1.1
	189	187	187	188	1.43	3.96	2.00	0.76	0.8
	187	190	187	188	1.71	4.76	3.12	2.78	0.9
Padrão prepara do no Lab	178	177	176	177	1.05	2.93	0.90	1.20	0.6
	177	181	179	179	1.56	4.35	3.10	1.20	0.9
	177	179	181	179	1.85	5.15	2.00	1.70	1.0
Padrão prepara do no Lab	162	163	162	162	0.45	1.25	0.90	0.40	0.3
	161	161	163	162	1.04	2.90	0.20	1.90	0.6
	160	159	159	159	0.66	1.82	0.80	0.50	0.4
MRC - RELACR E Setembr o '06	41.3	42.7	43.2	42.4	0.941	2.62	1.35	0.46	2.2
	43.1	42.6	41.6	42.4	0.777	2.16	0.44	1.07	1.8
	42.3	42.4	42.0	42.2	0.204	0.57	0.09	0.39	0.5
Rel Maio '07	51.8	52.1	52.0	52.0	0.12	0.35	0.24	0.06	0.2

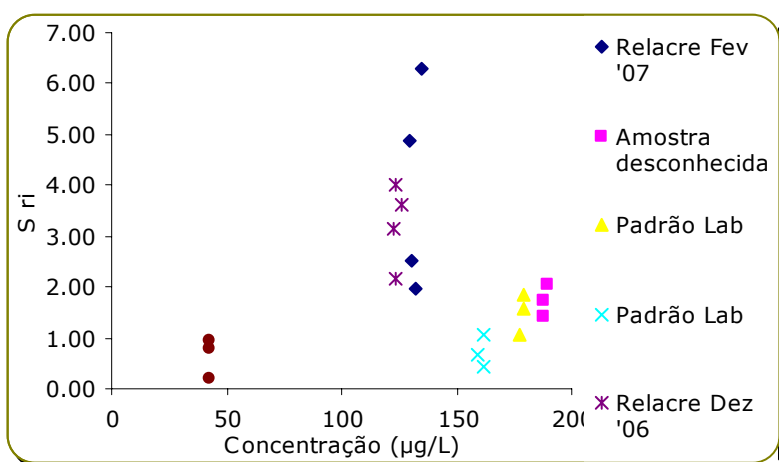


Figura III. 61 - Desvio padrão de repetibilidade

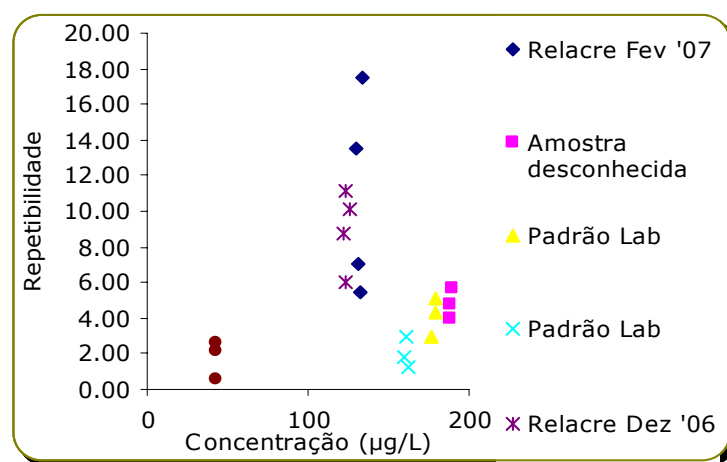


Figura III. 62 - Repetibilidade

### Precisão Intermédia

Tabela III. 92 - Precisão intermédia do P2 fazendo variar os dias de análise

	$X_1$ (µg/L)	$X_2$ ( µg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P2	26.0	26.8	5.63E-01
	25.9	27.0	1.25E+00
	26.5	26.8	1.16E-01
	27.3	27.8	2.30E-01
	28.0	27.0	9.60E-01
	27.1	27.1	0.00E+00
	27.0	26.7	9.61E-02
	25.8	27.1	1.74E+00
	27.8	27.0	5.78E-01
	26.7	25.5	1.59E+00
Soma			7.13E+00
$S_i(T)$	<b>5.97</b>		
$R_z$	<b>16.7</b>		

Tabela III. 93 - Precisão intermédia do P8 fazendo variar os dias de análise

	$X_1$ ( µg/L)	$X_2$ ( µg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P8	164	164	0.0
	163	167	19.4
	162	162	0.0
	161	165	16.8
	161	164	12.3
	163	157	31.4
	160	153	44.9
	159	157	2.89
	159	159	0.49
	162	159	6.76
Soma			135
$S_i(T)$	<b>26.0</b>		
$R_z$	<b>72.7</b>		

Tabela III. 94 - Precisão intermédia do P9 fazendo variar os dias de análise

	X <sub>1</sub> ( µg/L)	X <sub>2</sub> ( µg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P9	203	208	2.60E+01
	202	199	9.61E+00
	203	204	1.96E+00
	201	204	7.29E+00
	201	202	1.69E+00
	203	200	8.41E+00
	202	207	2.60E+01
	203	209	3.84E+01
	200	202	3.61E+00
	202	201	2.56E+00
Soma			1.26E+02
S <sub>i</sub> (T)	<b>25.1</b>		
R <sub>z</sub>	<b>70.2</b>		

## Recuperação

Tabela III. 95 – Percentagem de Recuperação

	Concentração (µg/L)	Concentração (µg/L)	Concentração (µg/L)
Amostra Água	93.9	93.7	94.7
Amostra Água com spike	240	237	241
<b>% Recuperação</b>	<b>91.5</b>	<b>89.8</b>	<b>91.6</b>

## Validação Directa

### Erro relativo

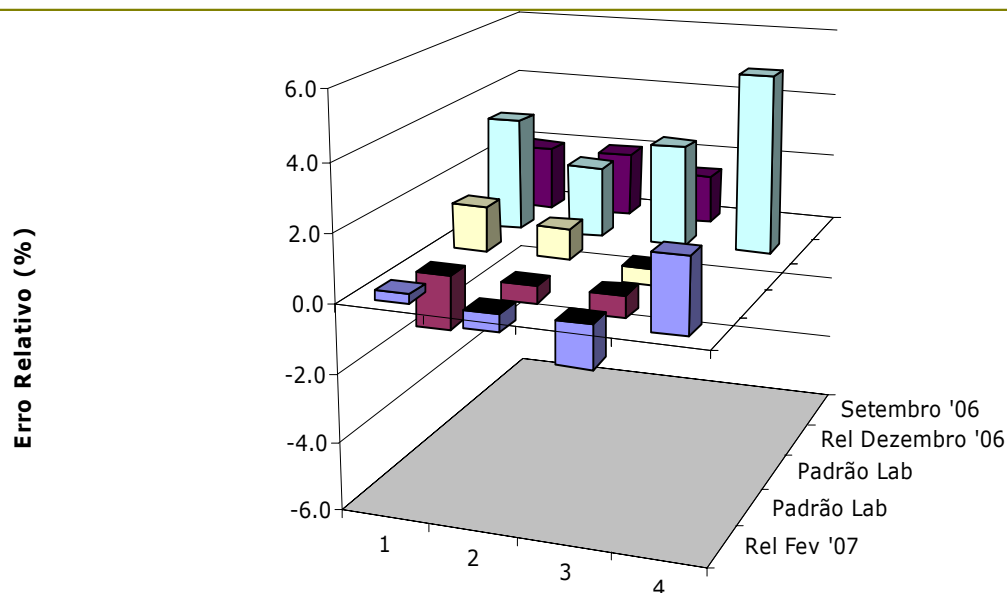


Figura III. 63 – Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório

### Factor de desempenho – z-score

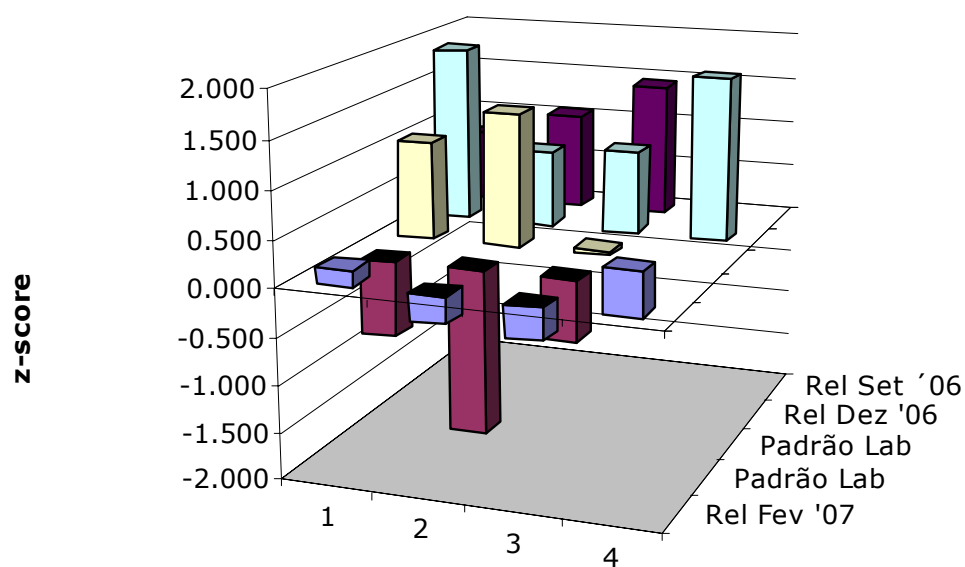


Figura III. 64 – z-score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório

**Teste de hipóteses – Teste *t***Tabela III. 96 – Teste *t* para o MRC utilizado e para padrões preparados no Laboratório

Elemento Fe	X 1 (µg/L)	X 2 (µg/L)	X 3 (µg/L)	Média (µg/L)	S <sub>x lab</sub>	X <sub>ref</sub> (µg/L)	T calculado	DECISÃO ( $t_{0.05, n-2} = 4.303$ )
MRC - RELACRE Fev '07	130	132	134	132	1.98	132	0.31	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	128	133	131	131	2.53	132	-0.48	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	134	131	124	130	4.88	132	-0.59	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	131	131	142	134	6.28	132	0.79	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	178	181	176	178	2.25	180	-1.38	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	177	177	179	178	1.16	180	-3.04	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	177	179	181	179	1.85	180	-1.12	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	162	160	162	161	1.21	160	1.81	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	161	161	163	162	1.04	160	2.49	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	163	159	159	160	2.18	160	0.08	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC - RELACRE Set'06	41.3	42.7	42.4	42.1	0.71	41.6	1.31	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	43.1	42.6	41.6	42.4	0.78	41.6	1.81	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	42.3	43.2	42.0	42.5	0.61	41.6	2.48	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC - RELACRE Dezembro '06	122	126	124	124	2.15	120	3.27	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	123	119	125	122	3.16	120	1.41	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	124	127	119	123	4.01	120	1.55	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	125	123	130	126	3.63	120	3.05	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

### Cartas de controlo

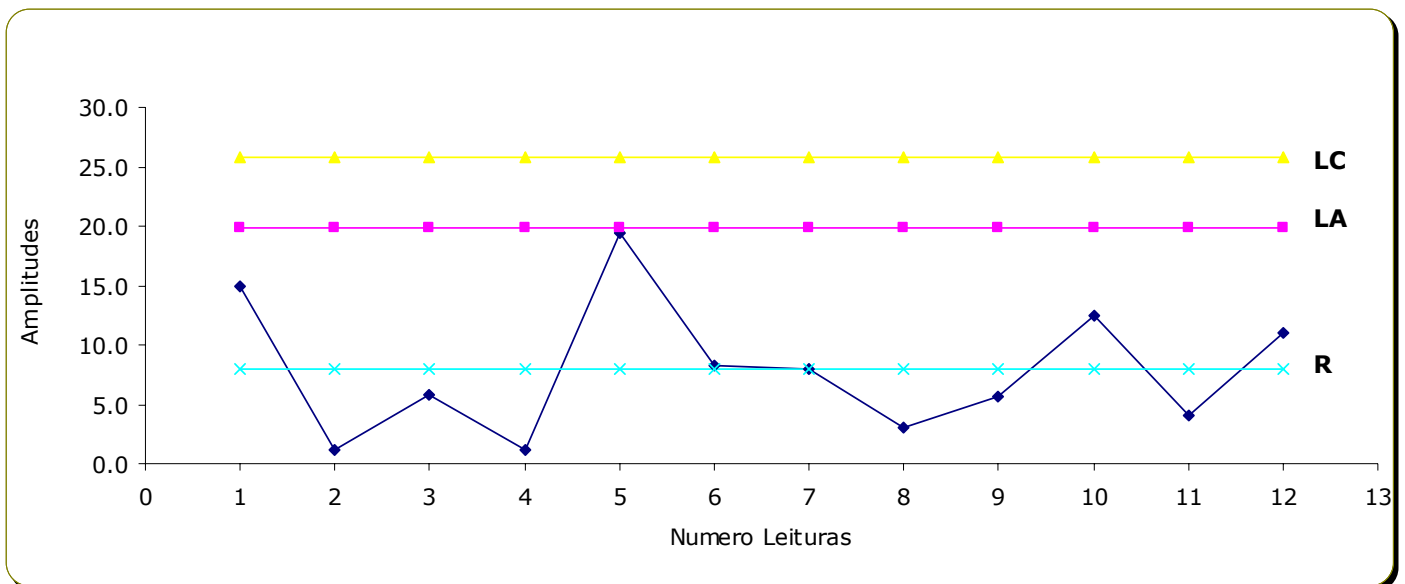
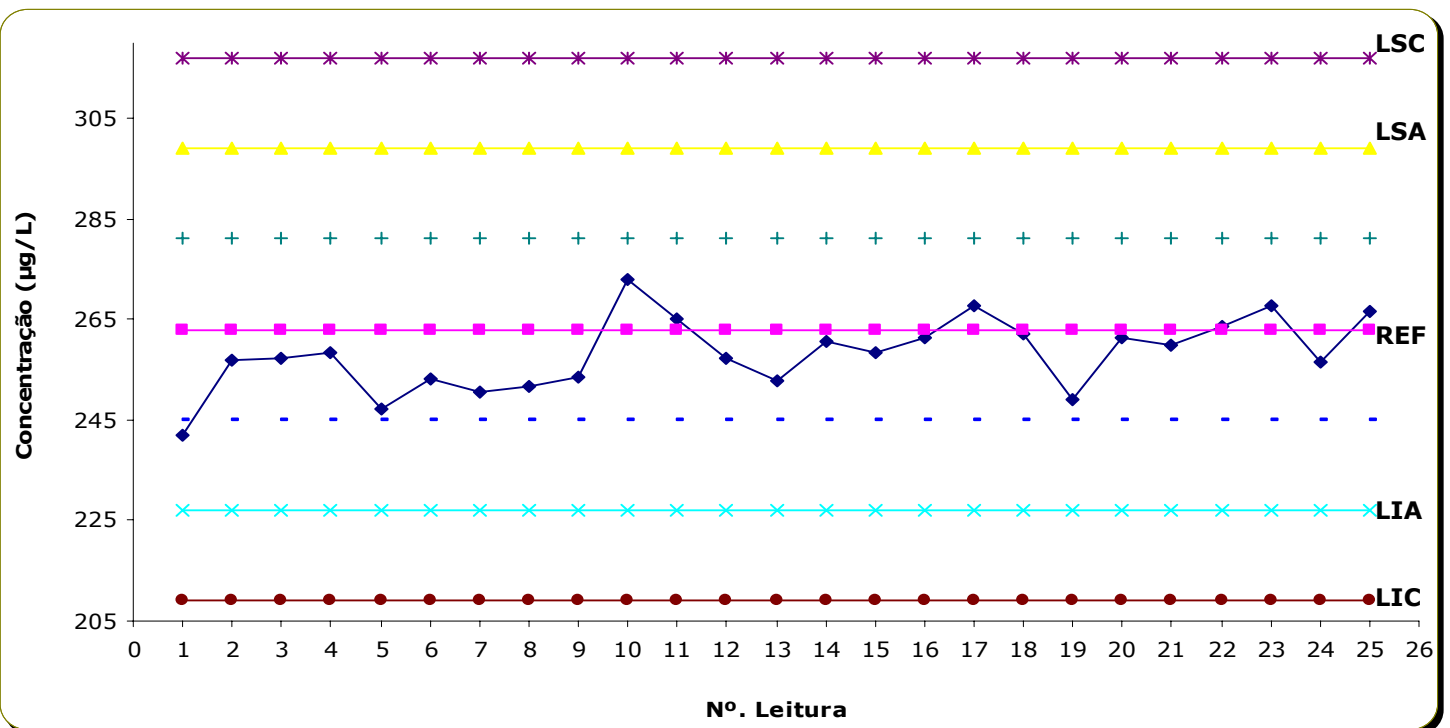
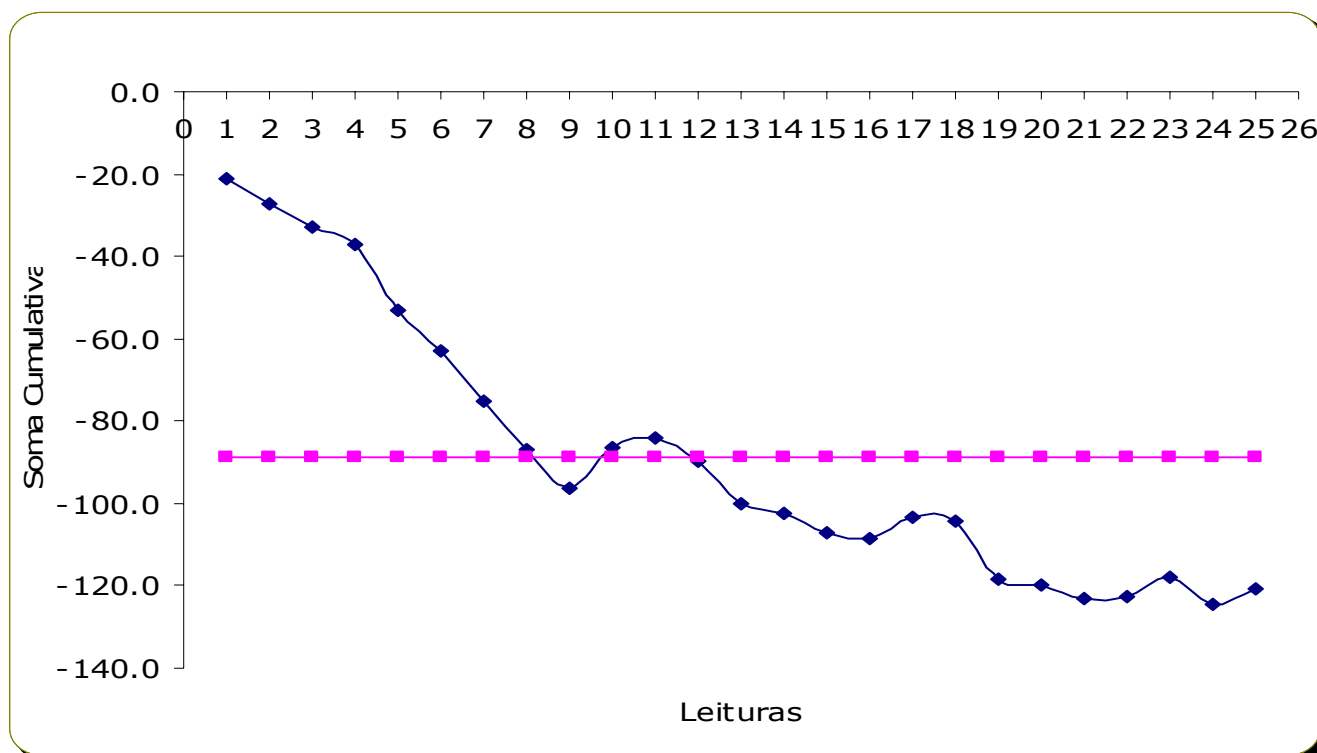


Figura III. 65 – Carta de controlo de amplitudes





**Figura III. 66 – Carta de controlo de médias ou indivíduos****Figura III. 67 – Carta de somas cumulativas**



## **ANEXO IV**

### **Validação para a quantificação de MANGANÊS em águas**

## VALIDAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE MANGANÊS EM ÁGUAS

### Validação Indirecta

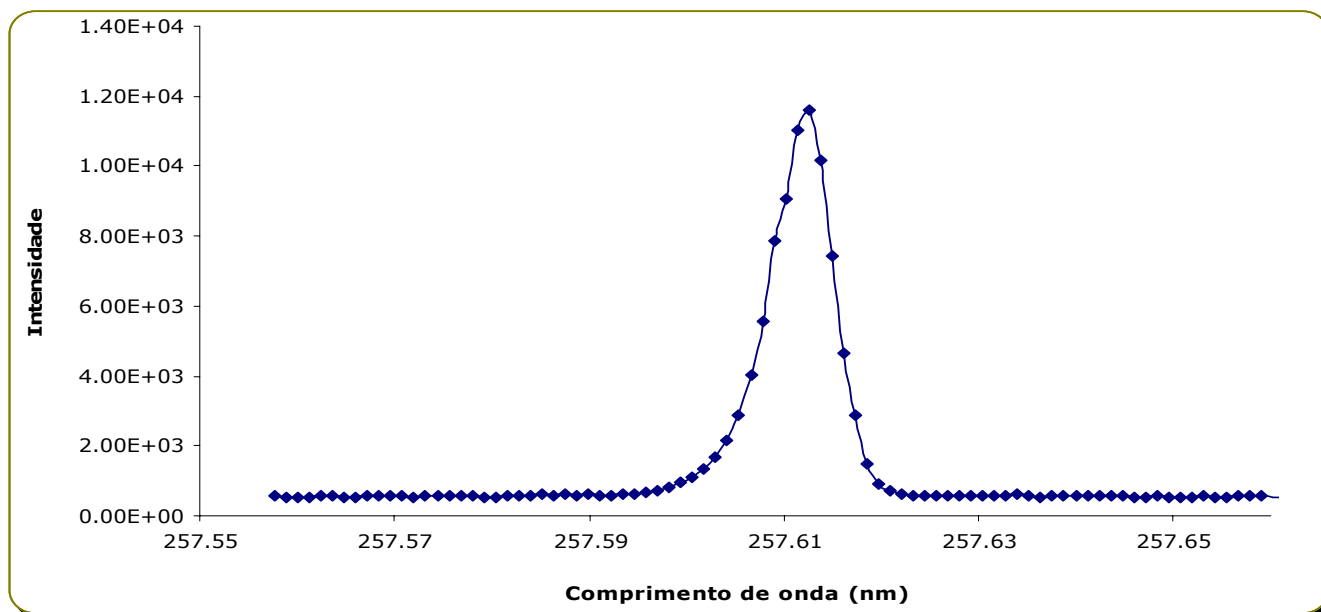
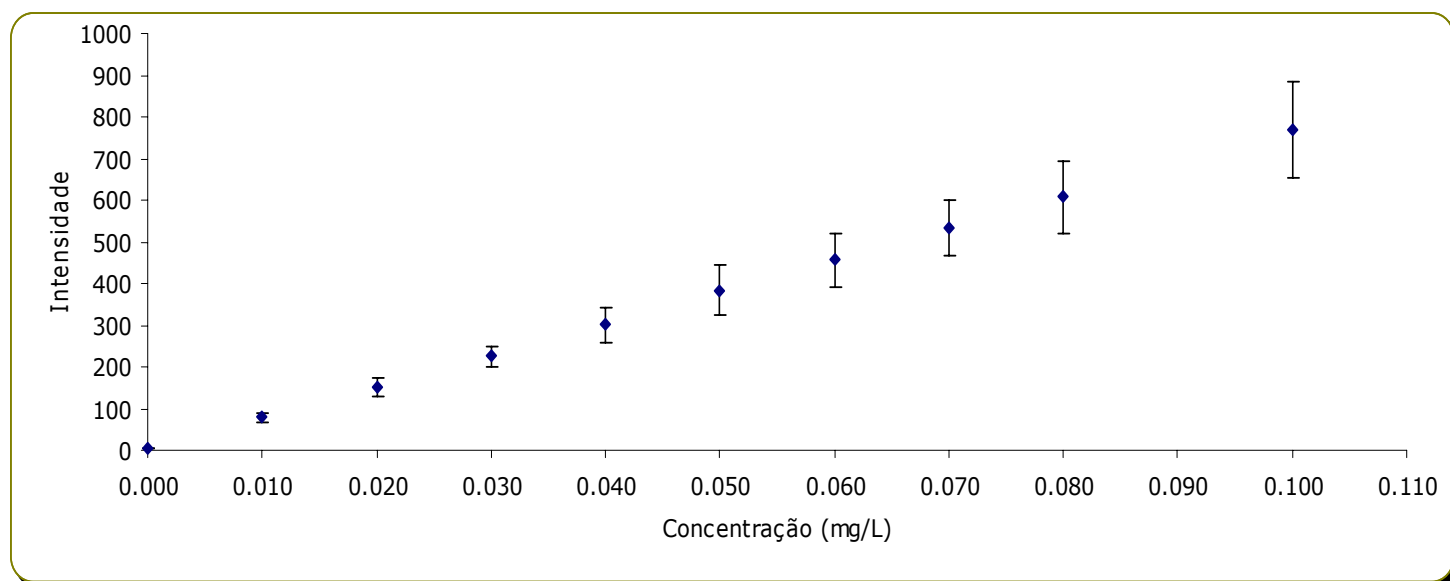


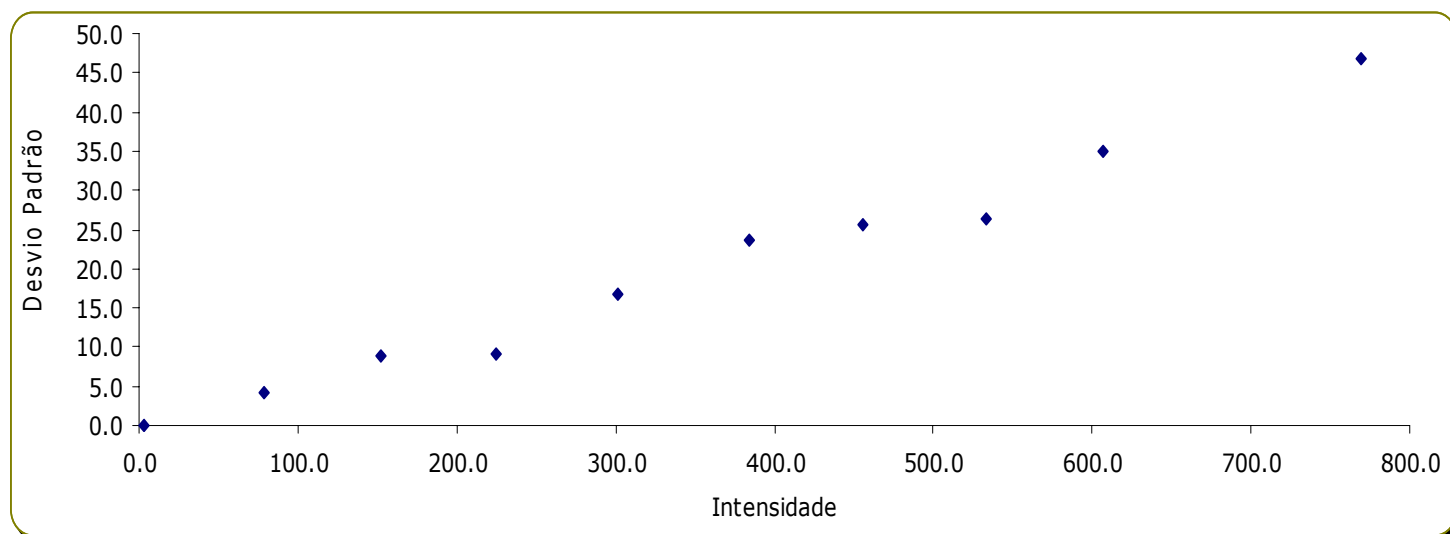
Figura IV. 68 – Autosearch referente ao Manganês ( $\lambda = 257.610$  nm)

Tabela IV. 97 – Intensidade do sinal em função da concentração

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	2.72	2.71		2.7	0.0	0.0
0.010	76.9	75.4	83.2	78.5	4.15	10.3
0.020	147	147	162	152	8.82	21.9
0.030	218	220	235	225	9.12	22.6
0.040	290	293	321	301	16.8	41.8
0.050	377	365	411	384	23.8	59.0
0.060	445	438	486	456	25.7	63.8
0.070	529	510	562	533	26.5	65.7
0.080	593	581	646	607	34.9	86.6
0.100	743	741	824	769	46.9	116



**Figura IV. 69 – Intensidade vs. concentração e respectivo intervalo de confiança**



**Figura IV. 70 – Desvio padrão em função da intensidade**

## Recta de calibração

Tabela IV. 98 – Teste de hipóteses (Teste t)

Concentração (mg/L)	Intensidade	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio Padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0.000	2.71	2.17	0.35	10.8	<b>O ponto não pertence à recta</b>
0.010	75.4	1.64	1.01	2.8	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.020	147	0.22	1.64	0.2	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.030	220	0.101	2.72	0.1	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.040	293	-0.244	2.84	-0.1	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.050	365	-1.77	3.71	-0.8	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.060	438	-1.90	4.52	-0.7	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.070	510	-3.56	4.00	-1.5	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.080	581	-5.18	6.68	-1.3	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.10	741	8.52	1.36	10.9	<b>O ponto não pertence à recta</b>

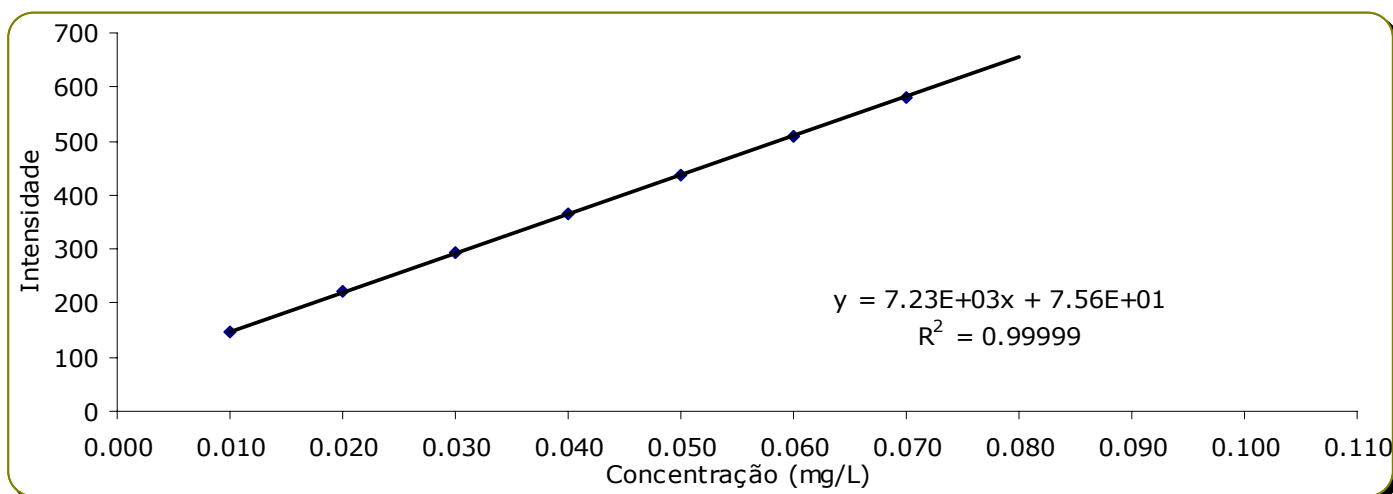


Figura IV. 71 – Recta de calibração

Tabela IV. 99 - Parâmetros da recta de calibração

Declive	7.23E+03 ± 8.42
Ordenada na Origem	3.18 ± 0.43
Coeficiente de Correlação	0.999995
Sensibilidade	7.23E+03 mg/L

$s_{y/x}$	= 0.24
$s_m$	= 3.65
$s_b$	= 0.18

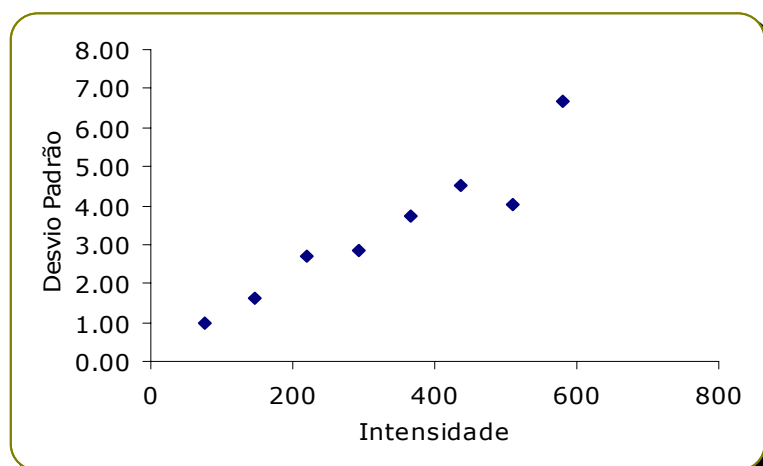


Figura IV. 72 - Intensidade vs. desvio padrão

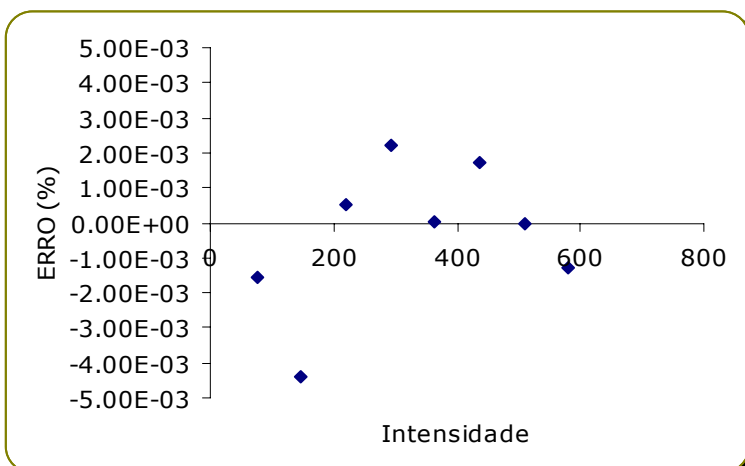


Figura IV. 73 - Intensidade vs. erro

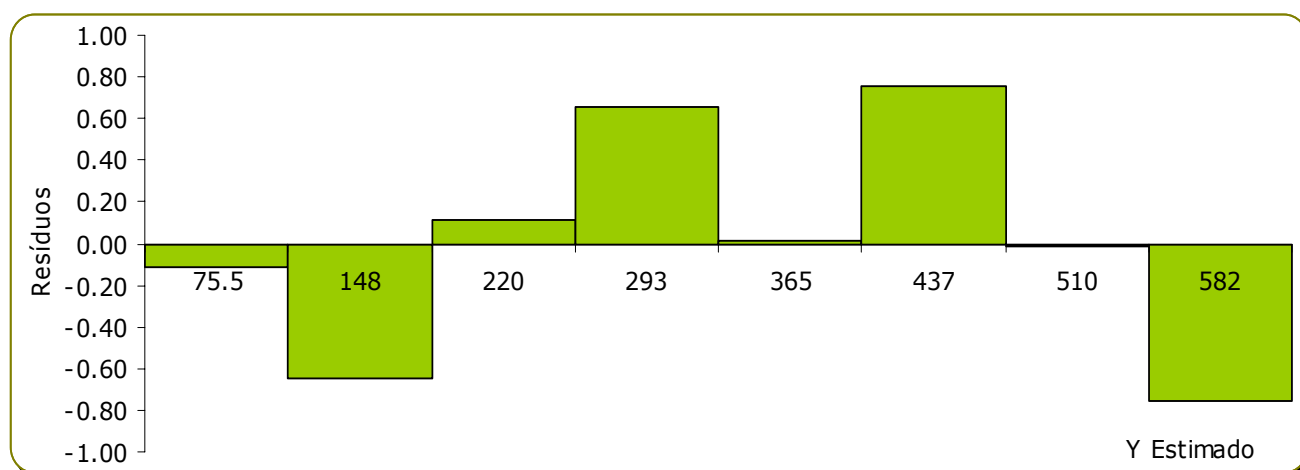


Figura IV. 74 – Gráfico de resíduos

### Linearidade

$S_{yy} =$	2.20E+05
$S_{y/x} =$	0.24
Numero Pontos	8.00

$$DS^2 = -2.42E+11$$

$F_{tab} = 5.35 > PG$  – A função de calibração é Linear

$$PG = -5.00$$

### Coeficiente de variação do método (CV m)

$S_{método}$	3.27E-05
$CV_m =$	0.07 %

## Correlação

Para estudarmos a correlação entre os nossos valores, aplicamos o teste t.

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$$t_{\text{calculado}} = 933$$

## Coeficiente de qualidade de calibração (CQC)

$$CQC = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{y_i} \right)^2}{n-1}} * 100$$

$$CQC = 0.2 \%$$

## Gama de trabalho

**Tabela IV. 100 – Intensidade do sinal referente ao primeiro e último padrão**

j (Leituras)	$y_{1,i}$	$y_{2,i}$
1	87.9	668
2	88.4	643
3	87.7	629
4	87.0	707
5	85.4	702
6	85.9	694
7	87.6	686
8	89.0	696
9	89.4	678
10	89.8	680
$y$ , Média	87.8	678
$S^2_1$ e $S^2_2$	2.09E+00	6.43E+02
<b>PG</b>	<b>308 &gt; 5.35</b>	



Recta de calibração ponderada

Tabela IV. 101 – Parâmetros para determinar a recta de calibração ponderada

	Concentração (mg/L)	Intensidade	$s_i$	$1 / s_i^2$	$W_i$	$w_i x_i$	$w_i y_i$	$w_i x_i^2$	$w_i x_i y_i$	$(y_i - y_{est})^2$	$w_i (y_i - y_{est})^2$
	0.010	75.4	1.01	0.990	4.33	4.33E-02	326	3.26	0.00043	8.08	35.0
	0.020	147	1.64	0.373	1.63	3.27E-02	240	4.81	0.00065	9.08	14.8
	0.030	220	2.72	0.135	0.592	1.77E-02	130	3.91	0.00053	8.43	4.99
	0.040	293	2.84	0.124	0.544	2.18E-02	159	6.38	0.00087	16.4	8.90
	0.050	365	3.71	0.073	0.318	1.59E-02	116	5.80	0.00079	9.72	3.09
	0.060	438	4.52	0.049	0.214	1.28E-02	93.8	5.63	0.00077	8.41	1.80
	0.070	510	4.00	0.062	0.273	1.91E-02	139	9.74	0.00134	102	27.7
	0.080	581	6.68	0.022	0.098	7.85E-03	57.0	4.56	0.00063	8.26	0.811
SOMA	0.360	2.63E+03	27.1	1.83	8.00	0.171	1.26E+03	44.1	0.006	170	97.1
MÉDIA	0.045	329	3.39	0.229	1.00	0.021	158	5.51	0.001	21.2	12.1

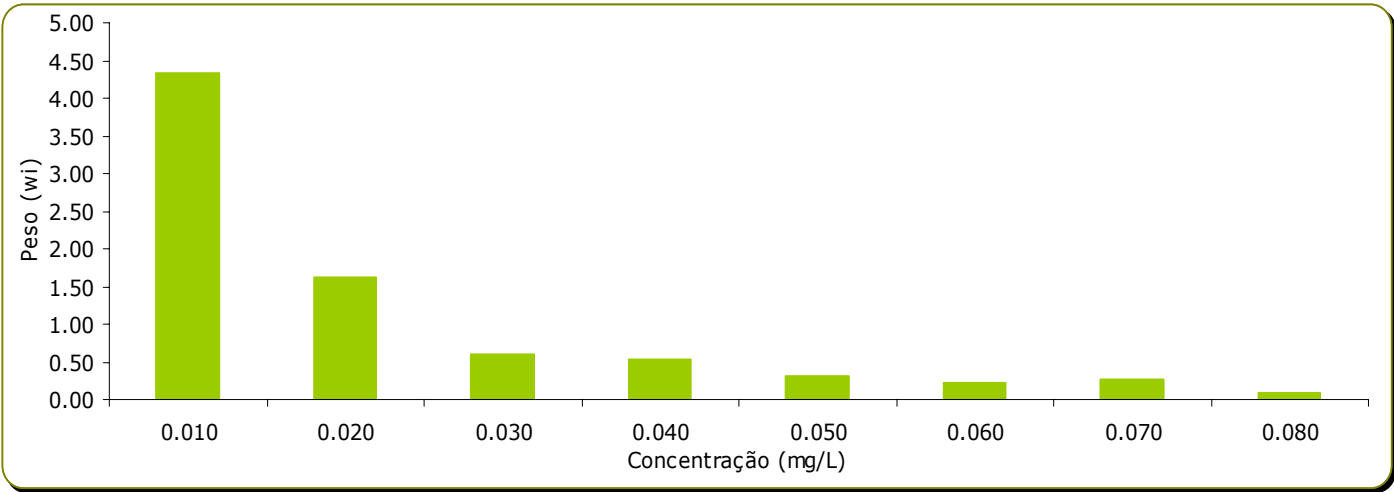


Figura IV. 75 – Peso de cada padrão em função da concentração

Tabela IV. 102 - Parâmetros da recta de calibração ponderada

Declive $w$	$1.18E+04 \pm 4.02$
Ordenada na Origem $w$	$-95.4 \pm 3.28E-04$

### Limite de detecção (LDM) e limite de quantificação (LQM)

Tabela IV. 103 – Leituras efectuadas ao P0 (padrão mais baixo)

Leitura P1	Concentração (µg/L)	
1	0.392	$LDM = X_0 + 3.3 S_0$
2	0.474	
3	0.513	LDM 0.830 µg/L
4	0.589	
5	0.691	$LQM = X_0 + 10 S_0$
6	0.479	
7	0.373	LQM 1.56 µg/L
8	0.414	
9	0.316	$LDM = (3.3 S_{v/x w}) / b_w$
10	0.443	
Média (X <sub>0</sub> )	0.468	LDM = 1.12 µg/L
Desvio p. (S <sub>0</sub> )	0.110	$LQM = (10 S_{v/x w}) / b_w$
		LQM = 3.40 µg/L

### Precisão

Tabela IV. 104 – Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	35.4	3	35.0
2	35.7	5	35.1
3	35.0	1	35.4
4	35.1	2	35.5
5	35.9	6	35.7
6	35.9	7	35.9
7	35.5	4	35.9
8	35.9	8	35.9
9	36.6	10	36.2
10	36.2	9	36.6

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{36.1 - 35.7}{0.494} = 1.83$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{35.0 - 35.7}{0.494} = -1.45$$

Média	35.7	
Desv P.(Sri)	0.494	
G p	1.83	< 2.29
G1	-1.45	< 2.29

**Tabela IV. 105 – Teste G para valores anómalos**

	2 menores		2 Maiores	
	35.0	35.1	36.2	36.6
Media excluindo os 2 valores	35.9		35.5	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.382		0.365	
<b>G</b>	<b>0.775</b> > 0.168		<b>0.740</b> > 0.168	

**Tabela IV. 106 – Leituras da concentração do padrão mais baixo e respectiva ordem**

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	10.5	5	10.2
2	10.6	7	10.3
3	10.5	4	10.4
4	10.4	3	10.5
5	10.2	1	10.5
6	10.3	2	10.5
7	10.5	6	10.6
8	10.7	8	10.7
9	10.7	9	10.7
10	10.8	10	10.8

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{10.8 - 10.5}{0.171} = 1.38$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{10.2 - 10.5}{0.171} = -1.67$$

Média	10.5	
Desv		
P.(Sri)	0.171	
G p	1.38	< 2.29
G1	-1.67	< 2.29

**Tabela IV. 107 - Teste G para valores anómalos**

	2 menores		2 Maiores	
	10.2	10.3	10.7	10.8
Media excluindo os 2 valores	10.6		10.5	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.115		0.147	
<b>G</b>	<b>0.672</b> > 0.168		<b>0.860</b> > 0.168	

Tabela IV. 108 – Leituras da concentração do padrão mais alto e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	79.1	3	74.4
2	76.0	2	76.0
3	74.4	1	79.1
4	83.7	10	80.3
5	83.0	9	80.4
6	82.0	7	81.2
7	81.2	6	82.0
8	82.3	8	82.3
9	80.3	4	83.0
10	80.4	5	83.7

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{83.7 - 80.2}{2.99} = 1.15$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{74.4 - 80.2}{2.99} = -1.94$$

Média	80.2	
Desv		
P.(Sri)	2.99	
G p	1.15	< 2.29
G1	-1.94	< 2.29

Tabela IV. 109 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	74.4	76.0	83.0	83.7
Media excluindo os 2 valores	81.5		79.5	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	1.54		2.84	
<b>G</b>	<b>0.516 &gt; 0.168</b>		<b>0.949 &gt; 0.168</b>	

Tabela IV. 110 – Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	76.3	4	75.5
2	77.0	9	75.7
3	77.0	8	75.8
4	76.4	5	76.3
5	75.8	3	76.4
6	76.5	6	76.5
7	77.3	10	76.8
8	75.7	2	77.0
9	76.8	7	77.0
10	75.5	1	77.3

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{77.3 - 76.3}{0.60} = 1.50$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{75.5 - 76.4}{0.60} = -1.55$$

Média	76.4	
Desv P.(Sri)	0.60	
G p	1.50	< 2.29
G1	-1.55	< 2.29

Tabela IV. 111 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	77.0	77.3	75.5	75.7
Media excluindo os 2 valores	76.6		76.2	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.487		0.528	
<b>G</b>	0.859 > 0.168		0.793 > 0.168	

Tabela IV. 112 – Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	46.9	9	43.8
2	46.6	7	44.3
3	47.3	10	44.8
4	46.9	8	45.1
5	46.3	6	45.7
6	45.7	5	46.3
7	43.8	1	46.6
8	45.1	4	46.9
9	44.8	3	46.9
10	44.3	2	47.3

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{47.3 - 45.8}{1.21} = 1.25$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{43.8 - 45.8}{1.21} = -1.63$$

Média	45.8	
Desv P.(Sri)	1.21	
G p	1.25	< 2.29
G1	-1.63	< 2.29

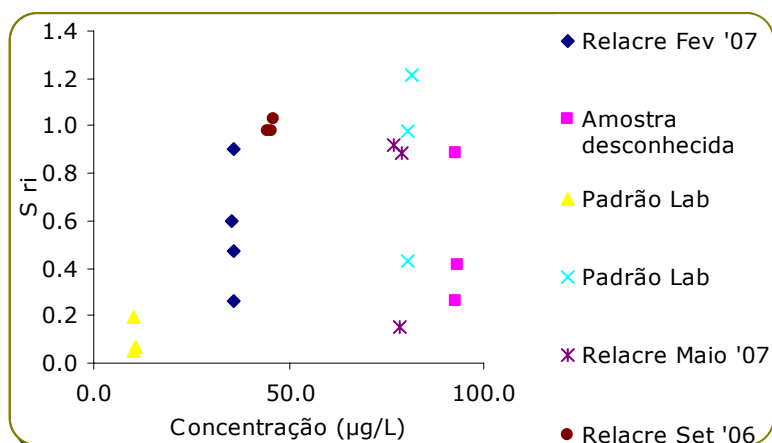
Tabela IV. 113 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	43.8	44.3	46.9	47.3
Media excluindo os 2 valores	46.2		45.4	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.903		1.12	
<b>G</b>	<b>0.749</b> > 0.168		<b>0.927</b> > 0.168	

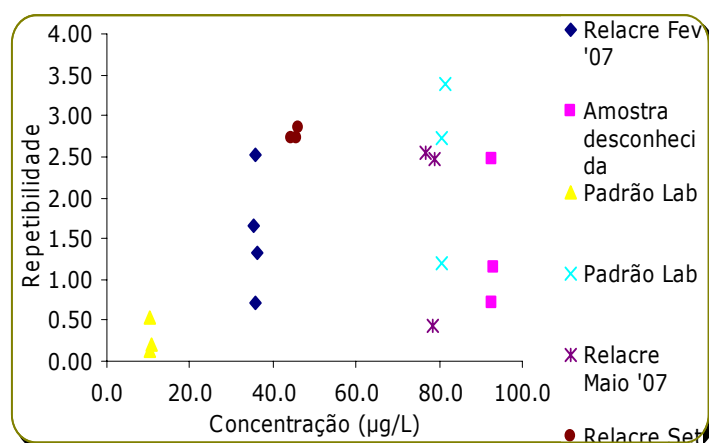
## Repetibilidade

**Tabela IV. 114 – Limite de repetibilidade (  $r$  ) e coeficiente de variação de repetibilidade (  $CV_r$  )**

Elemento Mn	X 1 ( $\mu\text{g/L}$ )	X 2 ( $\mu\text{g/L}$ )	X 3 ( $\mu\text{g/L}$ )	Média ( $\mu\text{g/L}$ )	$S_{ri}$	$r$	$ x_2 - x_1 $	$ x_3 - x_2 $	$CV_r$
MRC - RELACRE Fev '07	35.4	35.9	35.9	35.7	0.259	0.72	0.41	0.07	0.7
	35.7	35.9	36.6	36.1	0.476	1.32	0.15	0.74	1.3
	35.0	35.5	36.2	35.5	0.595	1.65	0.46	0.72	1.7
	35.1	35.7	36.9	35.9	0.906	2.52	0.65	1.14	2.5
Amostra desconh ecida	91.9	93.5	93.3	92.9	0.887	2.47	1.61	0.16	1.0
	92.8	92.6	93.2	92.9	0.259	0.72	0.18	0.51	0.3
	93.7	93.0	92.9	93.2	0.410	1.14	0.63	0.14	0.4
Padrão prepara do no Lab	10.3	10.5	10.7	10.5	0.190	0.53	0.21	0.17	1.8
	10.6	10.5	10.7	10.6	0.071	0.20	0.09	0.14	0.7
	10.4	10.5	10.5	10.5	0.050	0.14	0.06	0.04	0.5
Padrão prepara do no Lab	80.2	80.6	81.1	80.6	0.430	1.20	0.41	0.45	0.5
	81.4	82.7	80.3	81.5	1.216	3.38	1.29	2.43	1.5
	79.6	80.5	81.6	80.6	0.977	2.72	0.87	1.08	1.2
RELACR E Maio '07	78.1	78.8	79.8	78.9	0.888	2.47	0.68	1.08	1.1
	76.0	77.8	76.5	76.7	0.921	2.56	1.78	1.30	1.2
	78.7	78.4	78.7	78.6	0.156	0.43	0.27	0.27	0.2
MRC - RELACR E Set '06	46.9	45.1	46.9	46.3	1.03	2.86	1.78	1.78	2.2
	46.6	44.8	46.3	45.9	0.979	2.72	1.83	1.52	2.1
	43.8	44.3	45.7	44.6	0.979	2.72	0.54	1.36	2.2



**Figura IV. 76 – Desvio padrão da repetibilidade**



**Figura IV. 77 - Limite de repetibilidade**

### Precisão Intermédia

**Tabela IV. 115 - Precisão intermédia do P2 fazendo variar os dias de análise**

	X <sub>1</sub> (µg/L)	X <sub>2</sub> ( µg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P2	10.3	10.5	4.84E-02
	10.6	10.6	4.00E-04
	10.4	10.5	6.40E-03
	10.5	10.4	8.10E-03
	10.5	10.2	8.41E-02
	10.5	10.3	4.41E-02
	10.7	10.5	3.61E-02
	10.7	10.7	0.00E+00
	10.5	10.7	2.89E-02
	10.4	10.8	1.02E-01
Soma			3.59E-01
S <sub>i</sub> (T)	<b>1.34</b>		
R <sub>z</sub>	<b>3.75</b>		

**Tabela IV. 116 - Precisão intermédia do P8 fazendo variar os dias de análise**

	X <sub>1</sub> ( µg/L)	X <sub>2</sub> ( µg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P8	101	104	9.61E+00
	102	104	3.61E+00
	103	102	2.50E-01
	102	104	3.24E+00
	100	103	7.84E+00
	101	102	6.40E-01
	99.4	100	4.76E-01
	101	103	4.41E+00
	101	104	7.29E+00
	101	102	1.44E+00
Soma			3.88E+01
S <sub>i</sub> (T)	<b>13.9</b>		
R <sub>z</sub>	<b>39.0</b>		

**Tabela IV. 117 - Precisão intermédia do P9 fazendo variar os dias de análise**

	X <sub>1</sub> ( µg/L)	X <sub>2</sub> ( µg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P9	79.1	80.2	1.32E+00
	76.0	81.4	2.92E+01
	74.4	81.7	5.24E+01
	83.7	80.6	9.30E+00
	83.0	82.7	6.76E-02
	82.0	80.5	2.40E+00
	81.2	81.1	1.44E-02
	82.3	80.3	4.04E+00
	80.3	81.6	1.74E+00
	80.4	79.6	5.78E-01
Soma			1.01E+02
S <sub>i</sub> (T)	<b>22.5</b>		
R <sub>z</sub>	<b>62.9</b>		

## Recuperação

Tabela IV. 118 – Percentagem de recuperação de uma amostra desconhecida de água natural

	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )
Amostra Água	9.31	9.28	9.28
Amostra Água com spike	86.8	87.5	87.2
<b>% Recuperação</b>	<b>96.9</b>	<b>97.8</b>	<b>97.4</b>

## Validação Directa

### Erro relativo

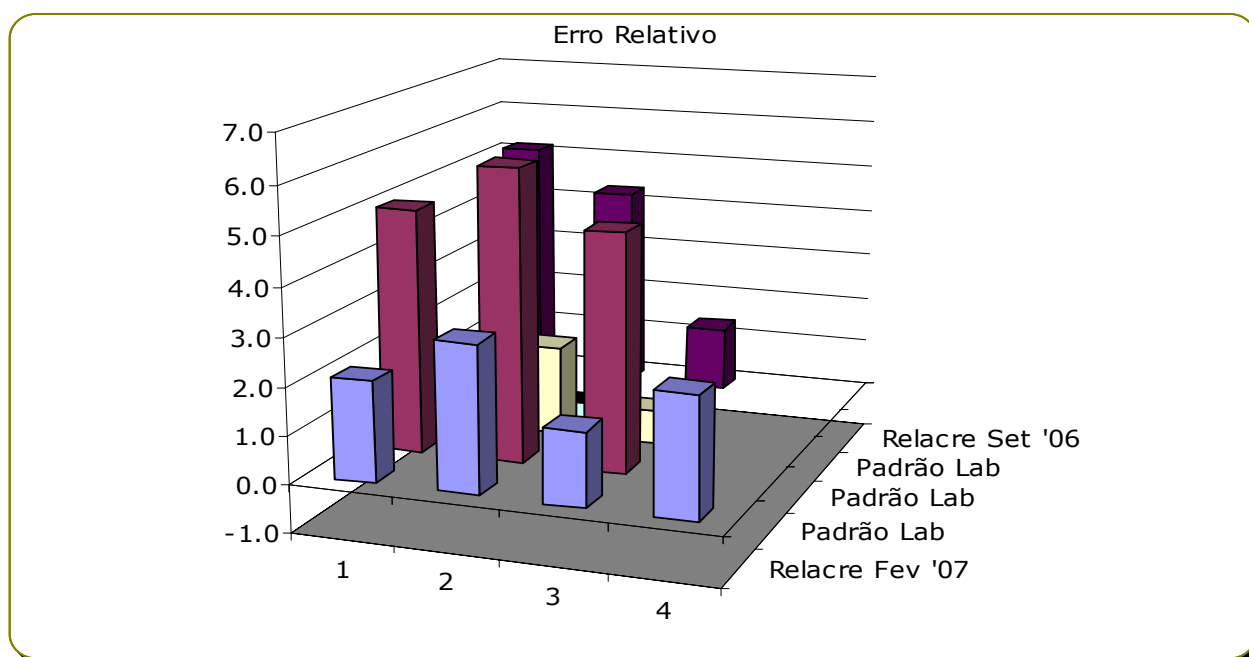
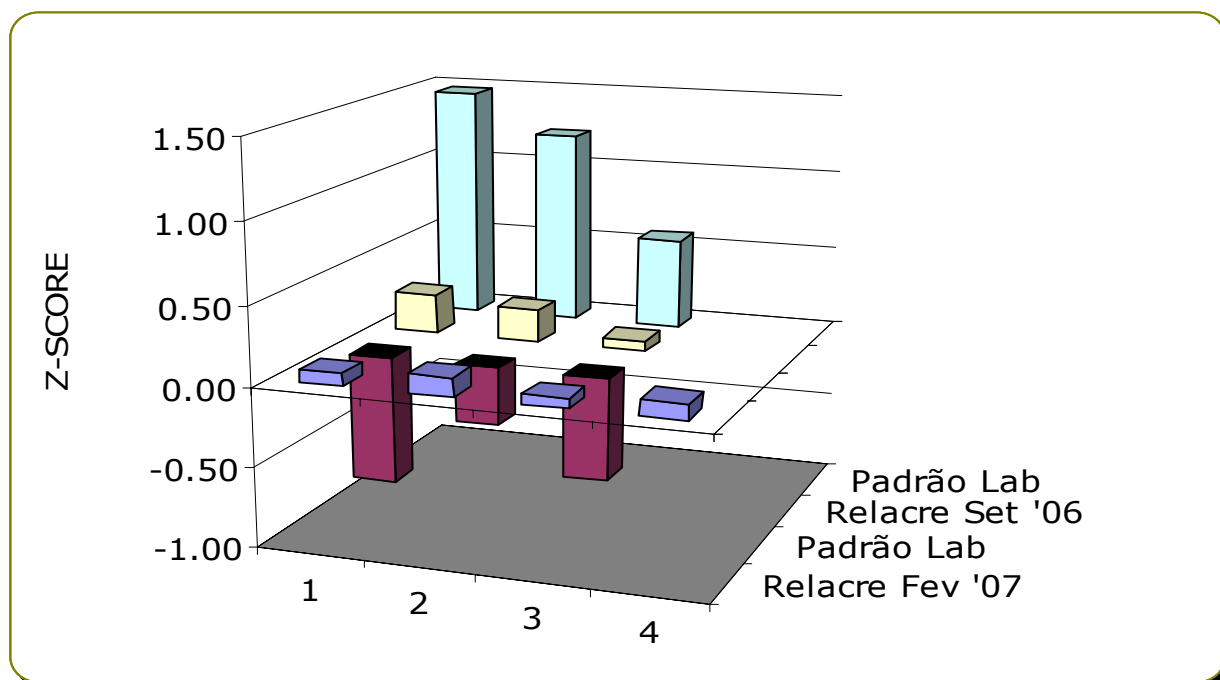
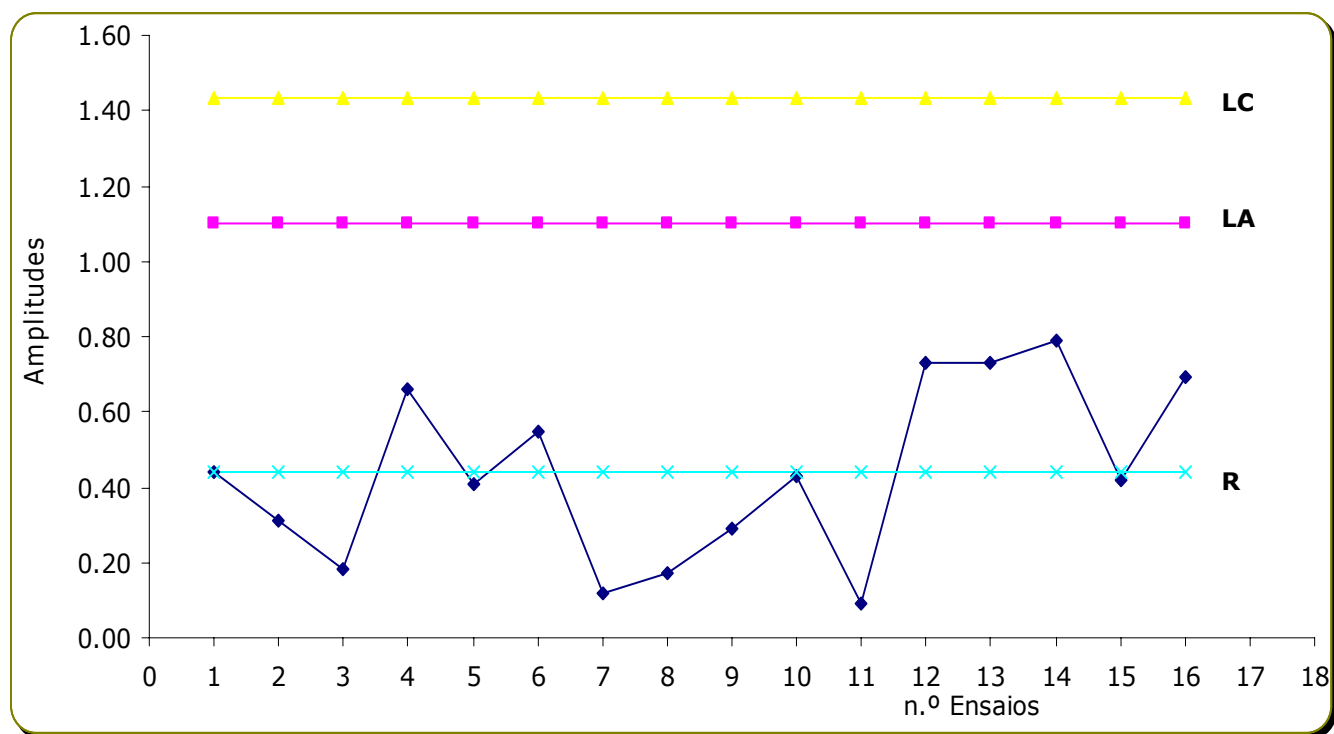


Figura IV. 78 – Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório



**Teste de hipóteses – Teste *t*****Tabela IV. 119 – Teste *t* para o MRC utilizado e para padrões preparados no Laboratório**

<b>Elemento Mn</b>	<b>x 1 (µg/L)</b>	<b>x 2 (µg/L)</b>	<b>x 3 (µg/L)</b>	<b>Média (µg/L)</b>	<b>S<sub>x lab</sub></b>	<b>X<sub>ref</sub></b>	<b>t<sub>calculado</sub></b>	<b>DECISÃO ( t<sub>0.05, n-2</sub> = 4.303)</b>
MRC – RELACRE Fev. '07	35.4	35.9	35.9	35.7	0.259	35	-1.68	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	35.7	35.9	36.6	36.1	0.476	35	-1.66	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	35.0	35.5	36.2	35.5	0.595	35	-1.68	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	35.1	35.7	36.9	35.9	0.906	35	-1.65	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	89.1	89.9	89.9	89.6	0.439	90	-1.62	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	88.4	90.0	90.4	89.6	1.064	90	-1.62	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	90.3	88.6	89.5	89.5	0.807	90	-1.64	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	10.3	10.5	10.7	10.5	0.190	10	-1.71	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	10.6	10.5	10.7	10.6	0.071	10	-1.67	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	10.4	10.5	10.5	10.5	0.050	10	-1.70	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	80.2	80.6	81.1	80.6	0.430	80	-1.73	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	81.4	82.7	80.3	81.5	1.216	80	-1.72	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	79.6	80.5	81.6	80.6	0.977	80	-1.73	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC - RELACRE Setembro '06	46.9	45.1	46.9	46.3	1.028	44	-1.61	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	46.6	44.8	46.3	45.9	0.979	44	-1.62	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	43.8	44.3	45.7	44.6	0.979	44	-1.67	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

**Factor de desempenho – z-score****Figura IV. 79 – Z-SCORE para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório****Cartas de controlo****Figura IV. 80 – Carta de controlo de amplitudes**

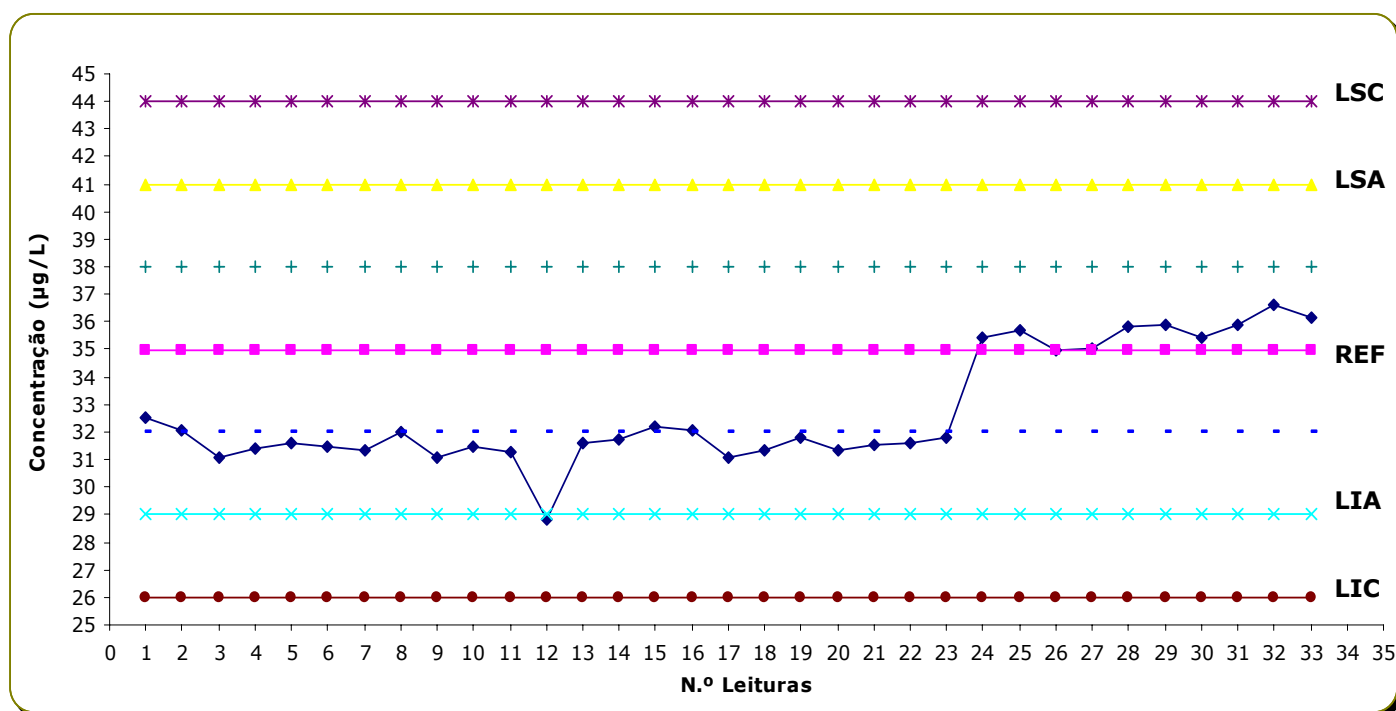


Figura IV. 81 – Carta de controlo de médias ou indivíduos

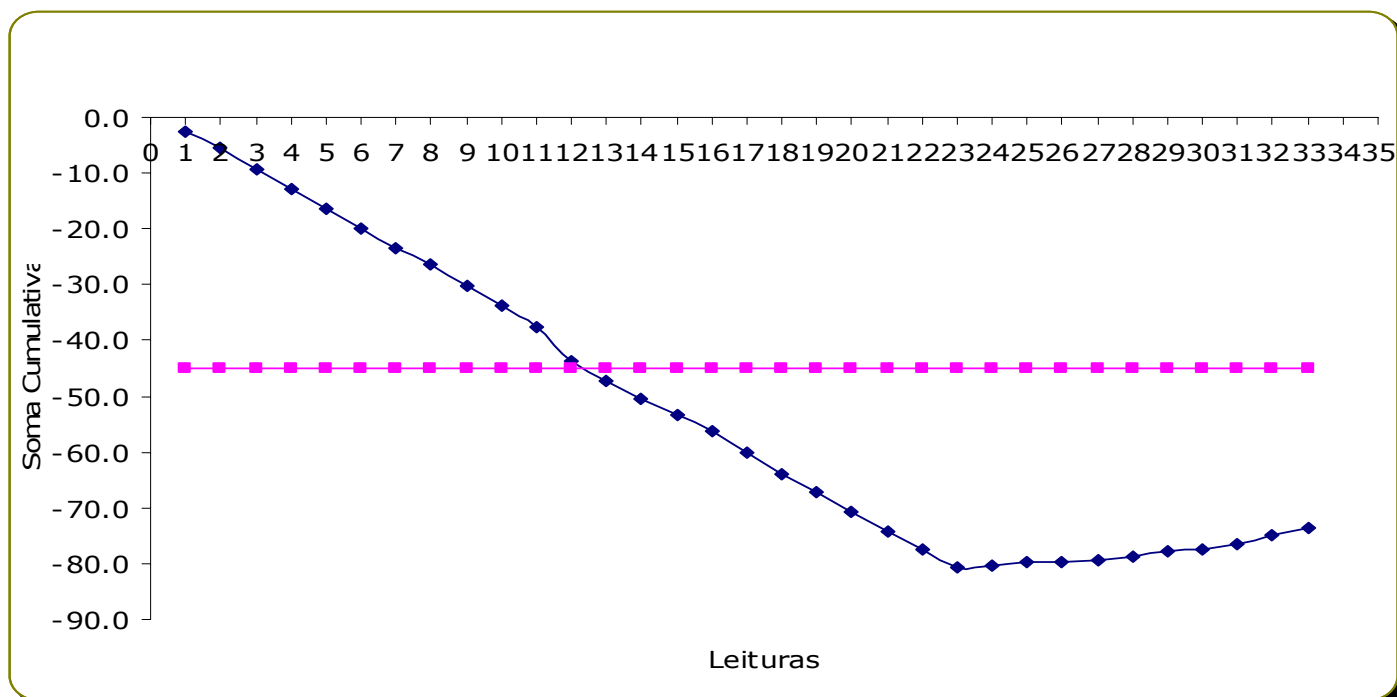


Figura IV. 82 – Carta de somas cumulativas

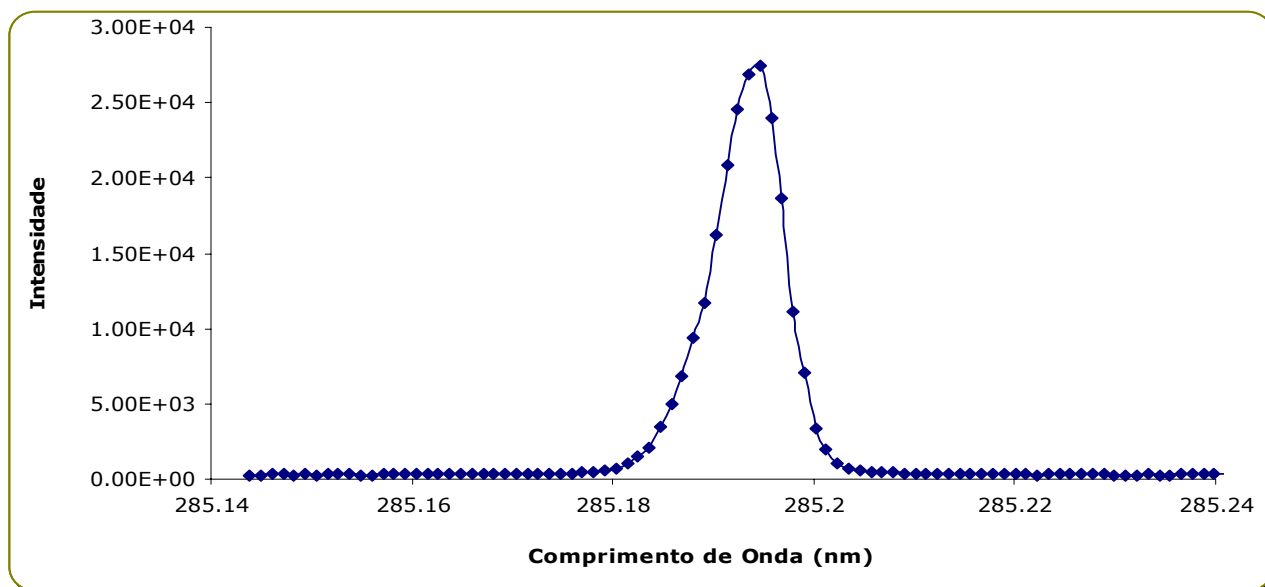


## **ANEXO V**

### **Validação para a quantificação de MAGNÉSIO em águas**

## VALIDAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE MAGNÉSIO EM ÁGUAS

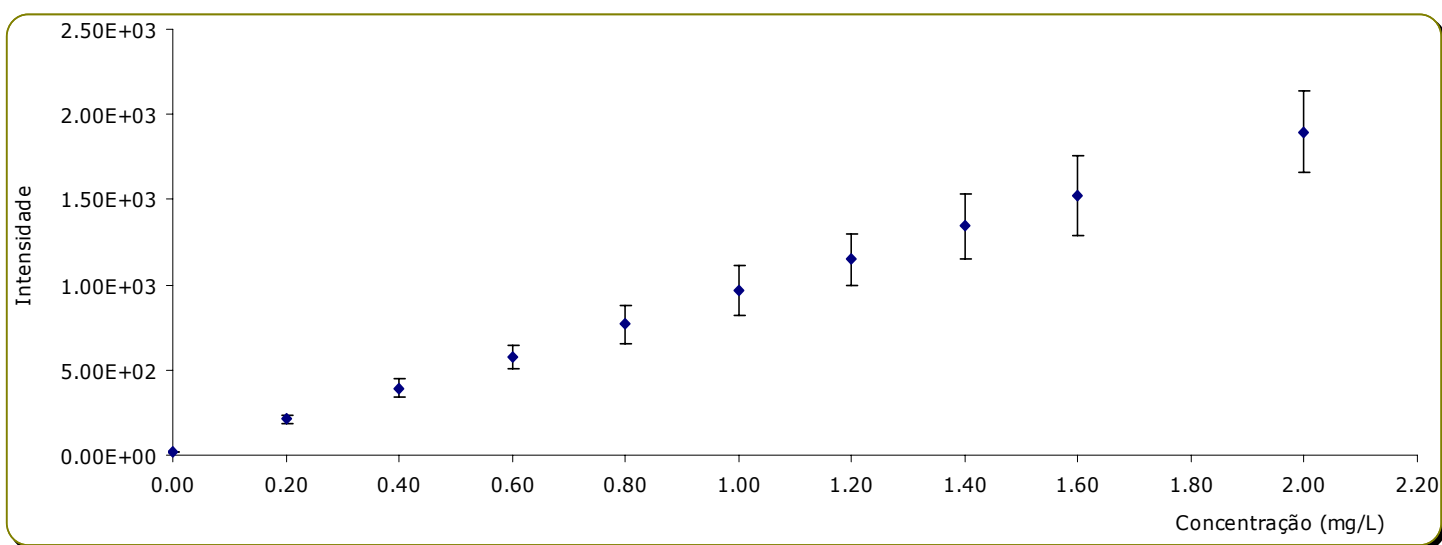
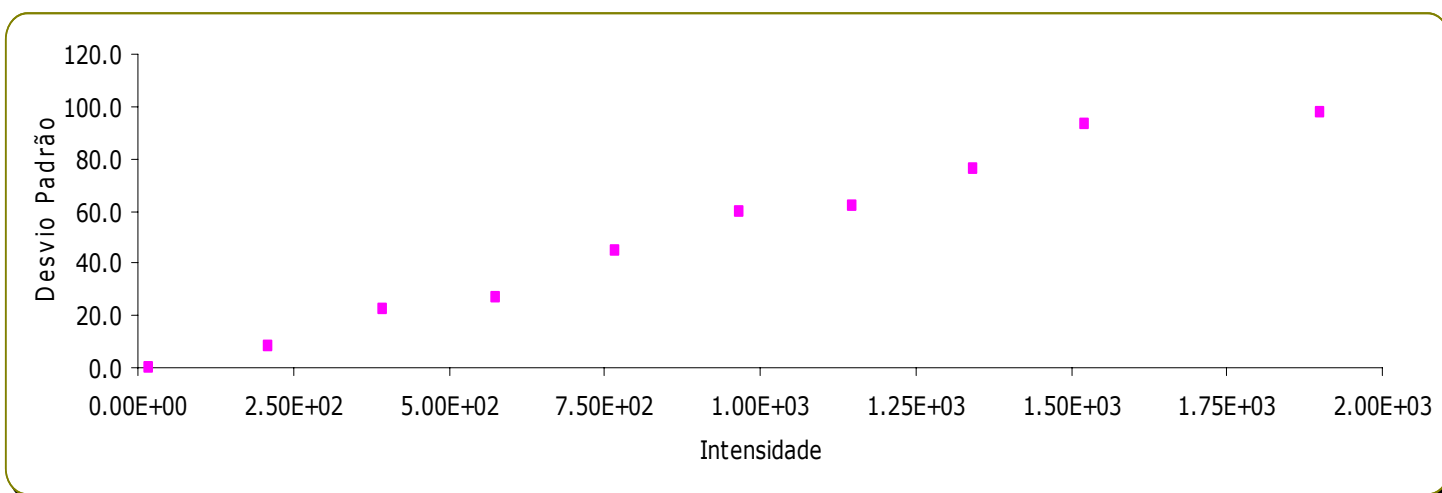
### Validação Indirecta



**Figura V. 83 – Autosearch referente ao Magnésio ( $\lambda = 285.213$  nm)**

**Tabela V. 120 – Intensidade do sinal em função da concentração**

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	17.9	17.4	17.5	17.6	0.250	0.62
0.200	207	204	220	211	8.54	21.2
0.400	385	379	420	395	22.5	55.9
0.600	563	558	606	576	26.6	66.0
0.800	750	734	818	768	44.7	110.9
1.000	919	949	1035	968	60.0	148.9
1.200	1.11E+03	1.12E+03	1.22E+03	1.15E+03	61.6	152.9
1.400	1.28E+03	1.32E+03	1.43E+03	1.34E+03	76.0	188.6
1.600	1.45E+03	1.48E+03	1.63E+03	1.52E+03	93.5	232.0
2.000	1.83E+03	1.85E+03	2.01E+03	1.90E+03	97.8	242.8

**Figura V. 84 – Intensidade vs. concentração e respectivo intervalo de confiança****Figura V. 85 – Desvio padrão em função da intensidade**

## Recta de calibração

Tabela V. 121 – Teste de hipóteses (Teste t)

Concentração (mg/L)	Intensidade	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio Padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0.000	17.9	-4.69	0.12	-65.0	<b>O ponto não pertence à recta</b>
0.200	207	4.26	2.78	2.7	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.400	385	1.35	6.52	0.4	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.600	563	-1.05	4.39	-0.4	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.800	750	5.93	10.8	1.0	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.000	919	-5.79	9.18	-1.1	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.200	1.11E+03	6.53	18.5	0.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.400	1.28E+03	-1.44	8.84	-0.3	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.600	1.45E+03	-11.7	12.3	-1.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
2.00	1.83E+03	6.57	38.2	0.3	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto

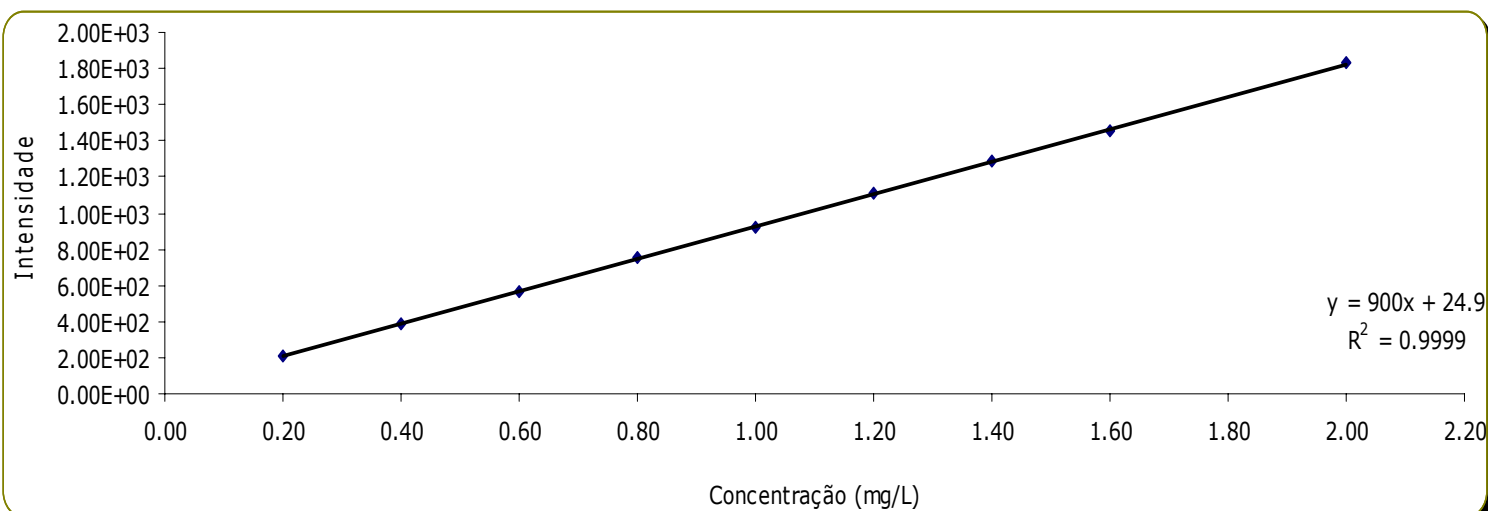


Figura V. 86 – Recta de calibração

Tabela V. 122 - Parâmetros da recta de calibração

Declive	900 ± 3.46
Ordenada na Origem	24.9 ± 4.02
Coeficiente de Correlação	0.99993
Sensibilidade	900 (mg/L)

$s_y/x =$	2.49
$s_m =$	1.50
$s_b =$	1.74



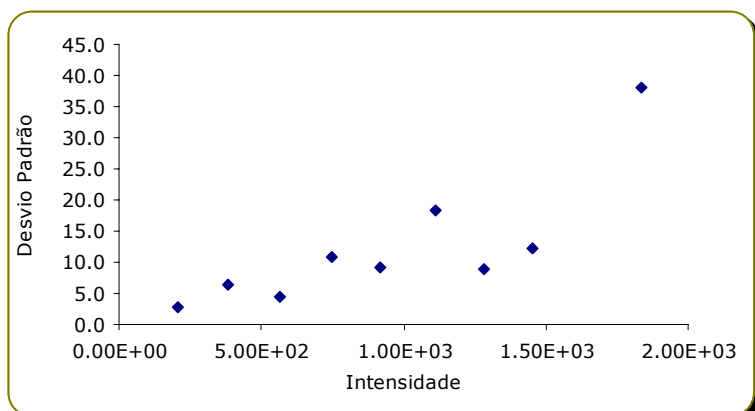


Figura V. 87 - Intensidade vs. desvio padrão

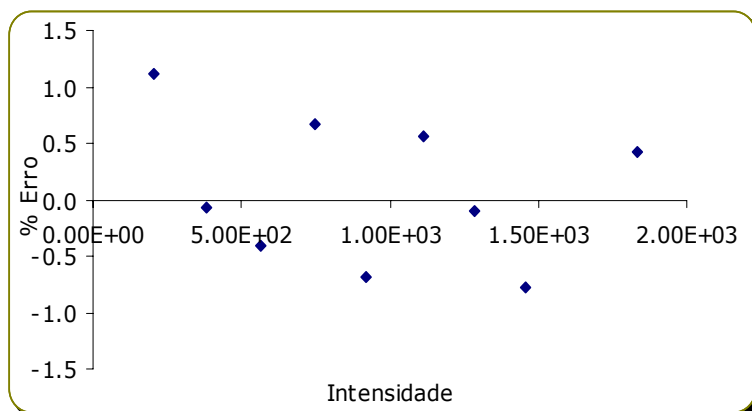


Figura V. 88 - Intensidade vs. erro

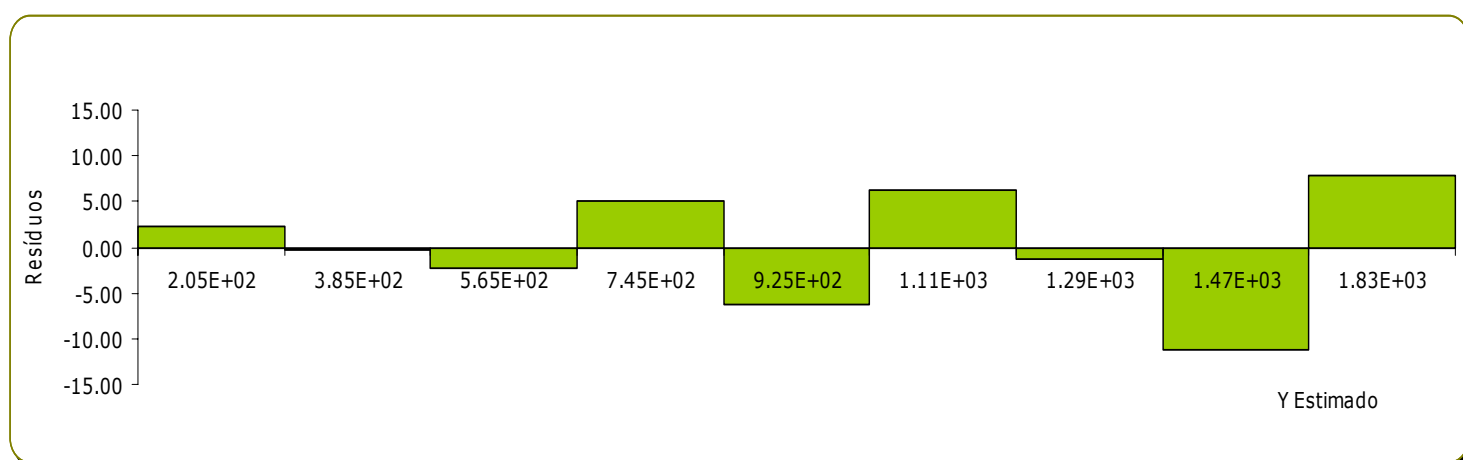


Figura V. 89 – Gráfico de resíduos

### Linearidade

$S_{yy} =$	2.23E+06
$S_{y/x} =$	2.49

$$DS^2 = -2.50E+13$$

$$F_{\text{tab}} = 5.35 > PG - \text{A função de calibração é Linear}$$

$$PG = -5.00$$

### Coeficiente de variação do método (CV m)

$S_{\text{método}}$	2.76E-03
$CV_m =$	0.27 %

### Correlação

Para estudarmos a correlação entre os nossos valores, aplicamos o teste t.

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$t_{\text{calculado}} =$	243
--------------------------	-----

**Coeficiente de qualidade de calibração (CQC)**

$$CQC = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{y_i} \right)}{n-1}} * 100$$

$$CQC = 0.1 \%$$

**Gama de trabalho****Tabela V. 123 – Intensidade do sinal referente ao primeiro e último padrão**

j (Leituras)	y <sub>1,j</sub>	y <sub>2,j</sub>
1	233.9	2.10E+03
2	232.4	2.14E+03
3	227.5	2.06E+03
4	232.7	2.11E+03
5	231.2	2.09E+03
6	231.5	2.08E+03
7	228.9	2.04E+03
8	228.8	2.13E+03
9	236.3	2.11E+03
10	237.6	2.09E+03
y, Média	232	2.10E+03
S <sub>1</sub> <sup>2</sup> e S <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1.06E+01	8.32E+02
<b>PG</b>	<b>78.5</b>	<b>&gt; 5.35</b>

**Recta de calibração ponderada****Tabela V. 124 – Parâmetros para determinar a recta de calibração ponderada**

	Concentração (mg/L)	Intensidade	s <sub>i</sub>	1 / s <sub>i</sub> <sup>2</sup>	W <sub>i</sub>	w <sub>i</sub> x <sub>i</sub>	w <sub>i</sub> y <sub>i</sub>	w <sub>i</sub> x <sub>i</sub> y <sub>i</sub>	w <sub>i</sub> x <sub>i</sub> <sup>2</sup>	(y <sub>i</sub> - y <sub>estimado</sub> ) <sup>2</sup>	w <sub>i</sub> (y <sub>i</sub> -y <sub>i</sub> est) <sup>2</sup>
	0.200	207	2.78	1.29E-01	4.69E+00	9.37E-01	971	194	0.187	2.31	10.8
	0.400	385	6.52	2.35E-02	8.54E-01	3.42E-01	329	132	0.137	-0.25	-0.215
	0.600	563	4.39	5.18E-02	1.88E+00	1.13E+00	1.06E+03	636	0.678	-2.31	-4.34
	0.800	750	10.8	8.55E-03	3.11E-01	2.48E-01	233	186	0.199	5.03	1.56
	1.000	919	9.18	1.19E-02	4.31E-01	4.31E-01	396	396	0.431	-6.35	-2.73
	1.200	1.11E+03	18.5	2.93E-03	1.07E-01	1.28E-01	118	142	0.153	6.31	0.673
	1.400	1.28E+03	8.84	1.28E-02	4.64E-01	6.50E-01	596	835	0.910	-1.30	-0.604
	1.600	1.45E+03	12.3	6.59E-03	2.39E-01	3.83E-01	348	557	0.612	-11.2	-2.67
	2.00	1.83E+03	38.2	6.86E-04	2.49E-02	4.98E-02	45.7	91.3	0.100	7.75	0.193
SOMA	9.20	8.51E+03	111	0.248	9.00	4.30	4.10E+03	3.17E+03	3.407	0.000	2.67
Média	1.02	945	12.4	0.028	1.00	0.478	455	352	0.379	0.000	0.297

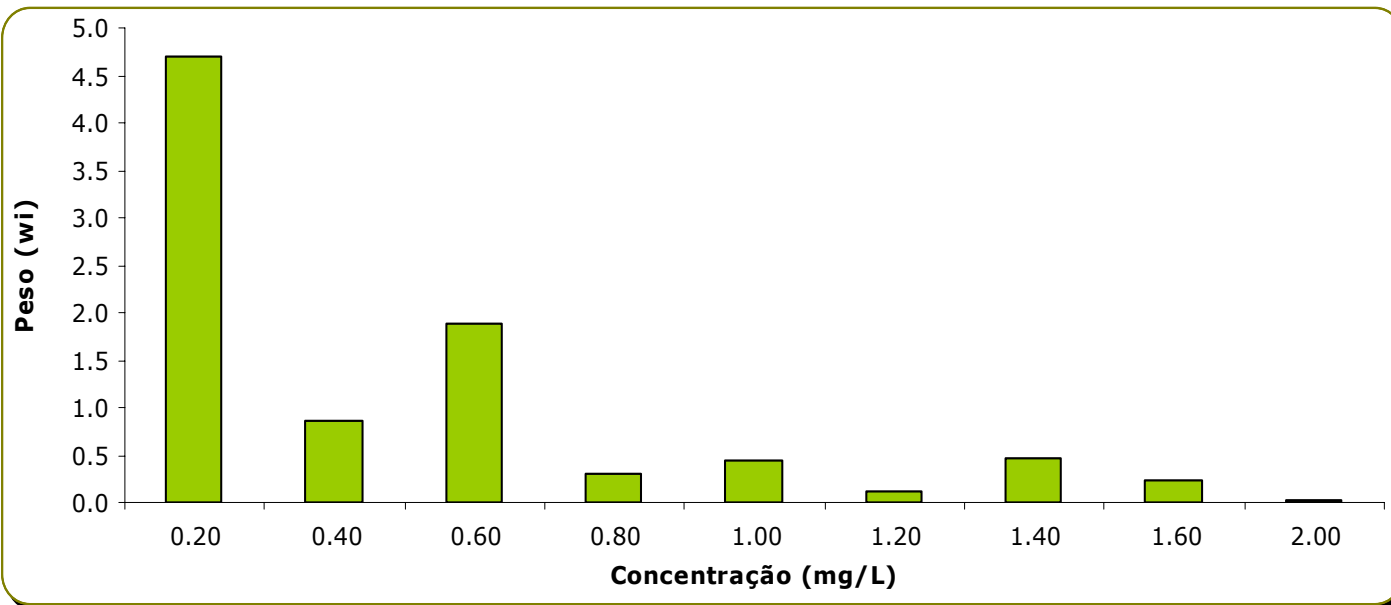


Figura V. 90 – Peso de cada padrão em função da concentração

Tabela V. 125 - Parâmetros da recta de calibração ponderada

Declive $w$	$1.08E+03 \pm 0.62$
Ordenada na Origem $w$	$-58.9 \pm 3.67E-04$

### Limite de detecção (LDM) e Limite de quantificação (LQM)

Tabela V. 126 – Leituras efectuadas ao P0 (padrão mais baixo)

Leitura P1	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )	
1	2.11E-02	<b>LDM = <math>X_0 + 3.3 S_0</math></b>
2	2.10E-02	LDM 0.022 $\mu\text{g/L}$
3	2.11E-02	
4	2.16E-02	<b>LQM = <math>X_0 + 10 S_0</math></b>
5	2.10E-02	LQM 0.023 $\mu\text{g/L}$
6	2.13E-02	
7	2.08E-02	
8	2.12E-02	
9	2.12E-02	
10	2.09E-02	
<b>Média (<math>X_0</math>)</b>	2.11E-02	
<b>Desvio p. (<math>S_0</math>)</b>	2.25E-04	

$$\text{LDM} = (3.3 S_{v/x w}) / b_w$$

$$\text{LDM} = 1.90 \mu\text{g/L}$$

$$\text{LQM} = (10 S_{v/x w}) / b_w$$

$$\text{LQM} = 5.74 \mu\text{g/L}$$

## Precisão

Tabela V. 127 – Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	0.882	7	0.858
2	0.873	3	0.870
3	0.881	5	0.873
4	0.877	4	0.877
5	0.858	1	0.881
6	0.894	10	0.882
7	0.891	9	0.882
8	0.886	8	0.886
9	0.882	6	0.891
10	0.870	2	0.894

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{0.894 - 0.879}{0.011} = 1.39$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{0.858 - 0.879}{0.011} = -2.02$$

Média	0.879	
Desv P.(Sri)	0.011	
G p	1.39	< 2.29
G1	-2.02	< 2.29

Tabela V. 128 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	0.858	0.870	0.891	0.894
Media excluindo os 2 valores	0.883		0.876	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.007		0.009	
<b>G</b>	<b>0.662 &gt; 0.168</b>		<b>0.853 &gt; 0.168</b>	

Tabela V. 129 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	0.200	4	0.199
2	0.203	9	0.199
3	0.201	5	0.200
4	0.206	10	0.200
5	0.200	3	0.201
6	0.202	8	0.201
7	0.199	1	0.201
8	0.199	2	0.202
9	0.201	6	0.203
10	0.201	7	0.206

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{0.206 - 0.201}{0.002} = 2.17$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{0.199 - 0.201}{0.002} = -1.17$$

Média	0.201	
Desv P.(Sri)	0.002	
G p	2.17	< 2.29

G1	-1.17	< 2.29
----	-------	--------

Tabela V. 130 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	0.199	0.199	0.203	0.206
Media excluindo os 2 valores	0.202		0.200	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.002		0.001	
<b>G</b>	<b>0.593</b> > 0.168		<b>0.934</b> > 0.168	

Tabela V. 131 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	2.01	1	2.01
2	2.04	6	2.03
3	2.03	2	2.03
4	2.05	7	2.04
5	2.04	5	2.04
6	2.05	8	2.04
7	2.06	10	2.05
8	2.05	9	2.05
9	2.04	4	2.05
10	2.03	3	2.06

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{2.06 - 2.04}{0.013} = 1.27$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{2.01 - 2.04}{0.013} = -1.93$$

Média	2.04	
Desv		
P.(Sri)	0.013	
G p	1.26	< 2.29
G1	-1.93	< 2.29

Tabela V. 132 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	2.01	2.03	2.05	2.06
Media excluindo os 2 valores	2.04		2.04	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.008		0.012	
<b>G</b>	<b>0.655</b> > 0.168		<b>0.903</b> > 0.168	

Tabela V. 133 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.62	5	1.59
2	1.60	2	1.60
3	1.61	3	1.61
4	1.59	1	1.61
5	1.62	6	1.62
6	1.61	4	1.62
7	1.62	7	1.62
8	1.64	9	1.63
9	1.64	10	1.64
10	1.63	8	1.64

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.64 - 1.62}{0.016} = 1.53$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.59 - 1.62}{0.016} = -1.58$$

Média	1.62	
Desv P.(Sri)	0.016	
G p	1.53	< 2.29
G1	-1.58	< 2.29

Tabela V. 134 - Teste G para valores anómalos

	2 menores	2 Maiores
	1.59    1.60	1.64    1.64
Media excluindo os 2 valores	1.62	1.61
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.013	0.013
<b>G</b>	<b>0.814 &gt; 0.168</b>	<b>0.796 &gt; 0.168</b>

Tabela V. 135 – Leituras da concentração do padrão e respectiva ordem

Leitura	Concentração (µg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.79	7	1.74
2	1.78	5	1.75
3	1.79	8	1.77
4	1.74	1	1.78
5	1.77	3	1.78
6	1.80	9	1.78
7	1.80	10	1.79
8	1.78	6	1.79
9	1.78	4	1.80
10	1.75	2	1.80

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.80 - 1.78}{0.020} = 1.27$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.74 - 1.78}{0.020} = -2.10$$

Média	1.78	
Desv P.(Sri)	0.020	
G p	1.27	< 2.29
G1	-2.10	< 2.29

Tabela V. 136 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.74	1.75	1.80	1.80
Media excluindo os 2 valores	1.79		1.77	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.010		0.018	
<b>G</b>	<b>0.503</b> > 0.168		<b>0.903</b> > 0.168	

### Repetibilidade

Tabela V. 137 – Limite de repetibilidade ( r ) e coeficiente de variação de repetibilidade ( CV r )

Elemento Mg	x 1	x 2	x 3	média	S <sub>ri</sub>	r	x <sub>2</sub> - x <sub>1</sub>	x <sub>3</sub> - x <sub>2</sub>	CV <sub>r</sub>
MRC - RELACRE Fev '07	0.415	0.427	0.429	0.423	0.008	0.02	0.012	0.002	1.8
	0.413	0.423	0.420	0.419	0.005	0.01	0.009	0.002	1.2
	0.407	0.429	0.416	0.417	0.011	0.03	0.022	0.013	2.6
	0.420	0.438	0.422	0.427	0.010	0.03	0.018	0.016	2.3
Amostra desconh ecida	1.20	1.23	1.24	1.22	0.017	0.05	0.03	0.01	1.4
	1.20	1.21	1.22	1.21	0.011	0.03	0.01	0.01	0.9
	1.22	1.22	1.22	1.22	0.004	0.01	0.01	0.00	0.3
Padrão prepara do no Lab	0.200	0.206	0.199	0.201	0.004	0.01	0.006	0.007	1.9
	0.203	0.200	0.199	0.200	0.002	0.01	0.003	0.001	1.0
	0.201	0.202	0.201	0.201	0.001	0.00	0.001	0.001	0.4
Padrão prepara do no Lab	1.79	1.74	1.80	1.78	0.035	0.10	0.05	0.07	2.0
	1.78	1.77	1.78	1.78	0.004	0.01	0.01	0.01	0.2
	1.79	1.80	1.78	1.79	0.011	0.03	0.01	0.02	0.6
RELACRE Maio '07	0.886	0.871	0.891	0.883	0.010	0.03	0.015	0.020	1.2
	0.882	0.879	0.879	0.880	0.002	0.00	0.003	0.000	0.2
	0.870	0.887	0.863	0.873	0.012	0.03	0.017	0.024	1.4
MRC - RELACRE Dez '07	0.352	0.345	0.357	0.351	0.006	0.02	0.008	0.012	1.8
	0.346	0.350	0.351	0.349	0.003	0.01	0.005	0.001	0.9
	0.349	0.354	0.354	0.352	0.003	0.01	0.005	0.000	0.9
	0.353	0.351	0.359	0.354	0.004	0.01	0.002	0.008	1.2

MRC - RELACR E Set '07	0.990	1.01	1.00	1.00	0.012	0.03	0.024	0.014	1.2
	0.975	1.01	1.01	1.00	0.018	0.05	0.031	0.001	1.8
	0.978	0.992	1.01	0.99	0.014	0.04	0.014	0.014	1.4

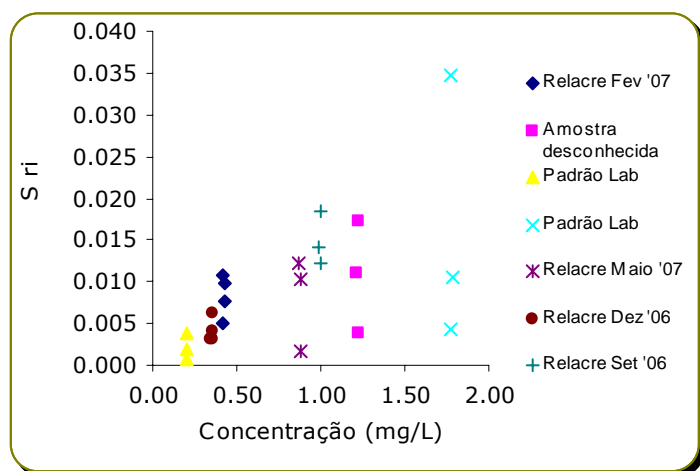


Figura V. 91 - Desvio padrão de repetibilidade

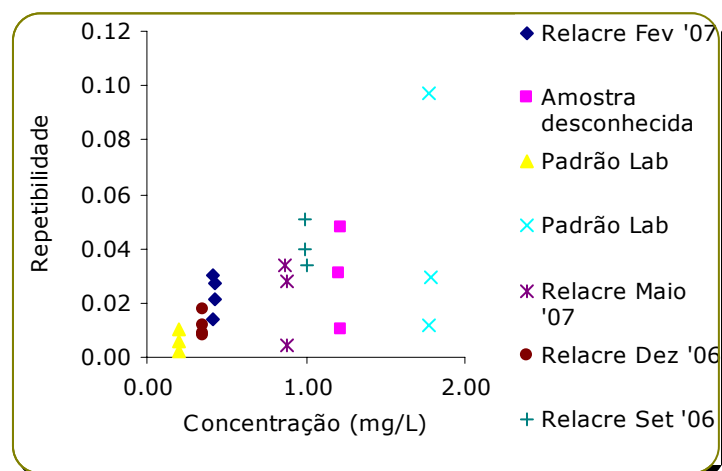


Figura V. 92 - Limite de repetibilidade

### Precisão Intermédia

Tabela V. 138 - Precisão intermédia do P2 variando os dias de análise

	X <sub>1</sub> (mg/L)	X <sub>2</sub> (mg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P2	0.200	0.228	7.78E-04
	0.203	0.226	5.43E-04
	0.201	0.221	4.16E-04
	0.206	0.226	4.33E-04
	0.200	0.225	6.40E-04
	0.202	0.225	5.24E-04
	0.199	0.223	5.86E-04
	0.199	0.223	5.62E-04
	0.201	0.230	8.29E-04
	0.201	0.231	9.18E-04
Soma			6.23E-03
S <sub>i</sub> (T)			<b>0.176</b>
R <sub>z</sub>			<b>0.494</b>

Tabela V. 139 - Precisão intermédia do P8 variando os dias de análise

	X <sub>1</sub> (mg/L)	X <sub>2</sub> (mg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P8	1.62	1.63	1.96E-04
	1.60	1.64	1.09E-03
	1.61	1.61	1.00E-06
	1.59	1.63	1.60E-03
	1.62	1.64	2.25E-04
	1.61	1.61	1.60E-05
	1.62	1.63	3.60E-05
	1.64	1.62	1.69E-04
	1.64	1.67	6.25E-04
	1.63	1.59	1.76E-03
Soma			5.72E-03
S <sub>i</sub> (T)			<b>0.169</b>
R <sub>z</sub>			<b>0.474</b>



**Tabela V. 140 - Precisão intermédia do P9 variando os dias de análise**

	$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (mg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P9	2.01	2.00	1.00E-04
	1.97	2.04	4.90E-03
	2.03	1.97	3.25E-03
	2.05	2.02	1.30E-03
	2.04	2.00	1.60E-03
	2.05	1.99	3.14E-03
	2.06	1.95	1.02E-02
	2.05	2.03	1.21E-04
	2.04	2.02	6.25E-04
	2.03	2.00	1.02E-03
Soma			2.63E-02
$S_i(T)$	<b>0.36</b>		
$R_z$	<b>1.01</b>		

## Recuperação

**Tabela V. 141 – Percentagem de recuperação de uma amostra desconhecida de água natural**

	Concentração (µg/L)	Concentração (µg/L)	Concentração (µg/L)
Amostra Água	0.376	0.379	0.367
Amostra Água com spike	1.05	1.06	1.05
<b>% Recuperação</b>	<b>74.5</b>	<b>75.1</b>	<b>75.0</b>

## Validação Directa

### Erro relativo

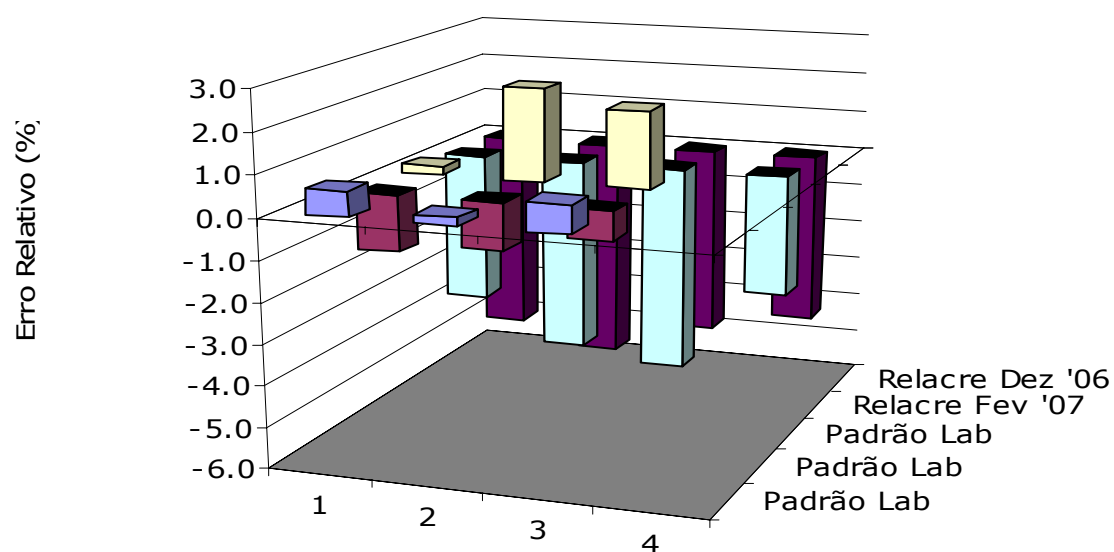


Figura V. 93 – Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório

### Factor de desempenho – z-score

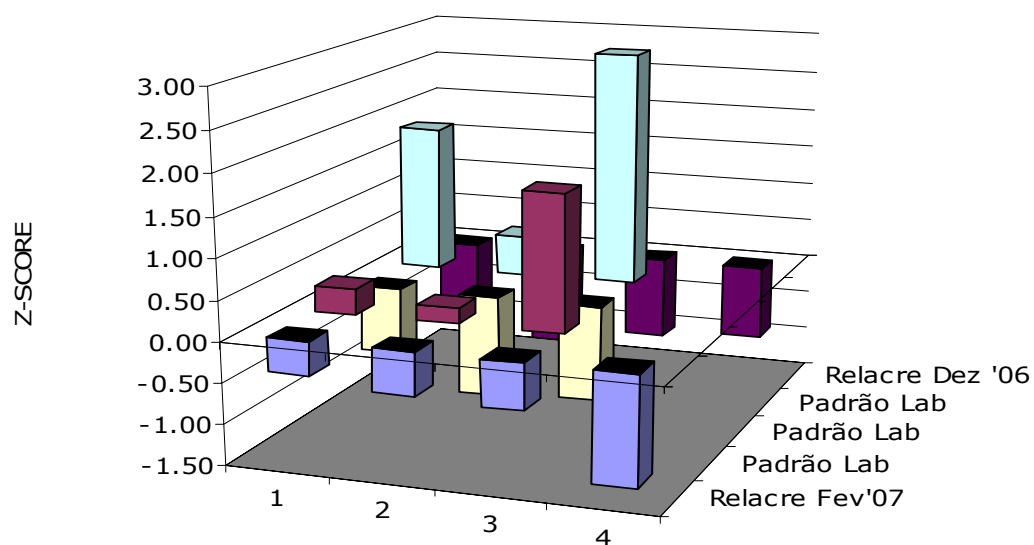


Figura V.94 – Z-Score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório

**Teste de hipóteses – Teste *t***Tabela V. 142 – Teste *t* para o MRC utilizado e para padrões preparados no Laboratório

<b>Elemento Mg</b>	<b>x 1 (mg/L)</b>	<b>x 2 (mg/L)</b>	<b>x 3 (mg/L)</b>	<b>Média (mg/L)</b>	<b>S<sub>x lab</sub></b>	<b>X<sub>ref</sub></b>	<b>t<sub>calculado</sub></b>	<b>DECISÃO ( t<sub>0.05, n-2</sub> = 4.303)</b>
MRC - RELACRE Fev '07	0.415	0.427	0.429	0.423	7.57E-03	0.440	-1.77	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.413	0.423	0.420	0.419	4.94E-03	0.440	-1.80	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.407	0.429	0.416	0.417	1.09E-02	0.440	-1.78	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.420	0.438	0.422	0.427	9.87E-03	0.440	-1.75	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	2.01	1.97	2.03	2.00	2.68E-02	2.00	-1.71	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	2.05	2.04	2.05	2.05	5.13E-03	2.00	-1.69	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	2.05	2.04	2.03	2.04	9.87E-03	2.00	-1.69	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	0.200	0.206	0.199	0.201	3.76E-03	0.200	-1.69	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.203	0.200	0.199	0.200	2.02E-03	0.200	-1.71	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.201	0.202	0.201	0.201	8.08E-04	0.200	-1.71	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	1.79	1.74	1.80	1.78	3.48E-02	1.80	-1.72	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.78	1.77	1.78	1.78	4.36E-03	1.80	-1.75	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.79	1.80	1.78	1.79	1.05E-02	1.80	-1.73	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC - RELACRE Set'06	0.352	0.345	0.357	0.351	6.22E-03	0.370	-1.79	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.346	0.350	0.351	0.349	3.03E-03	0.370	-1.82	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.349	0.354	0.354	0.352	3.09E-03	0.370	-1.80	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.353	0.351	0.359	0.354	4.12E-03	0.370	-1.79	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

### Cartas de controlo

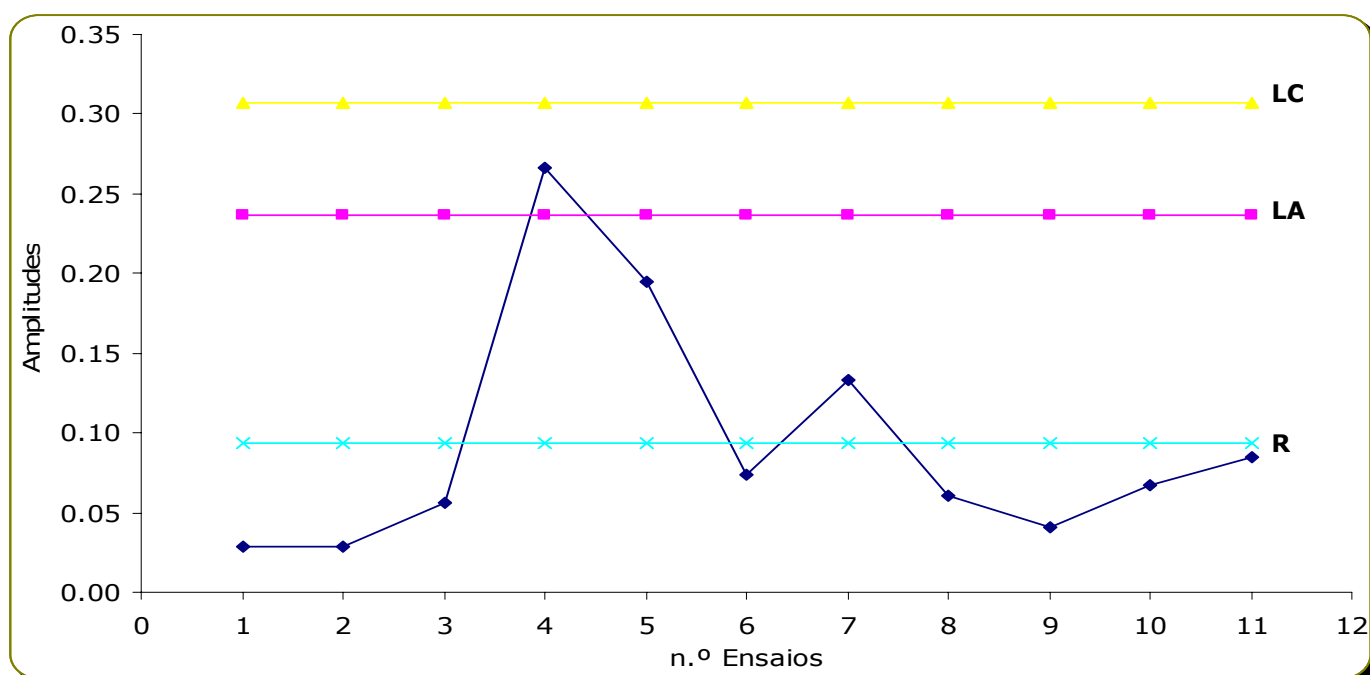
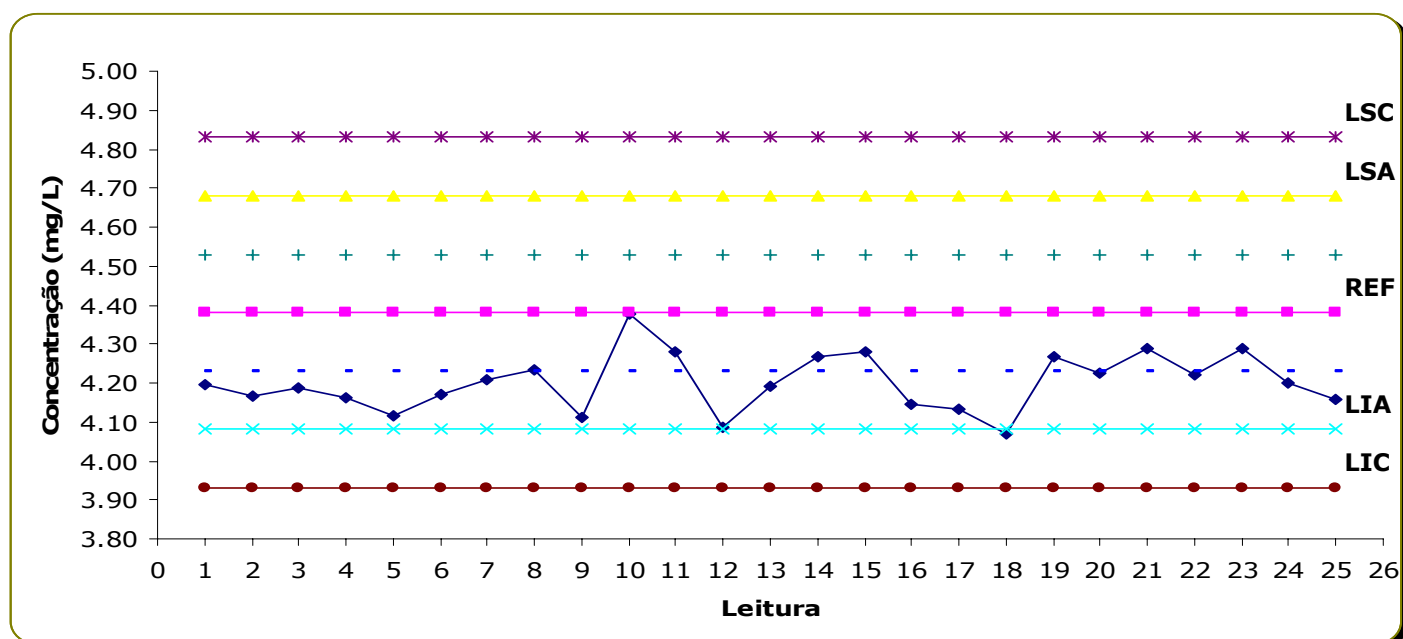
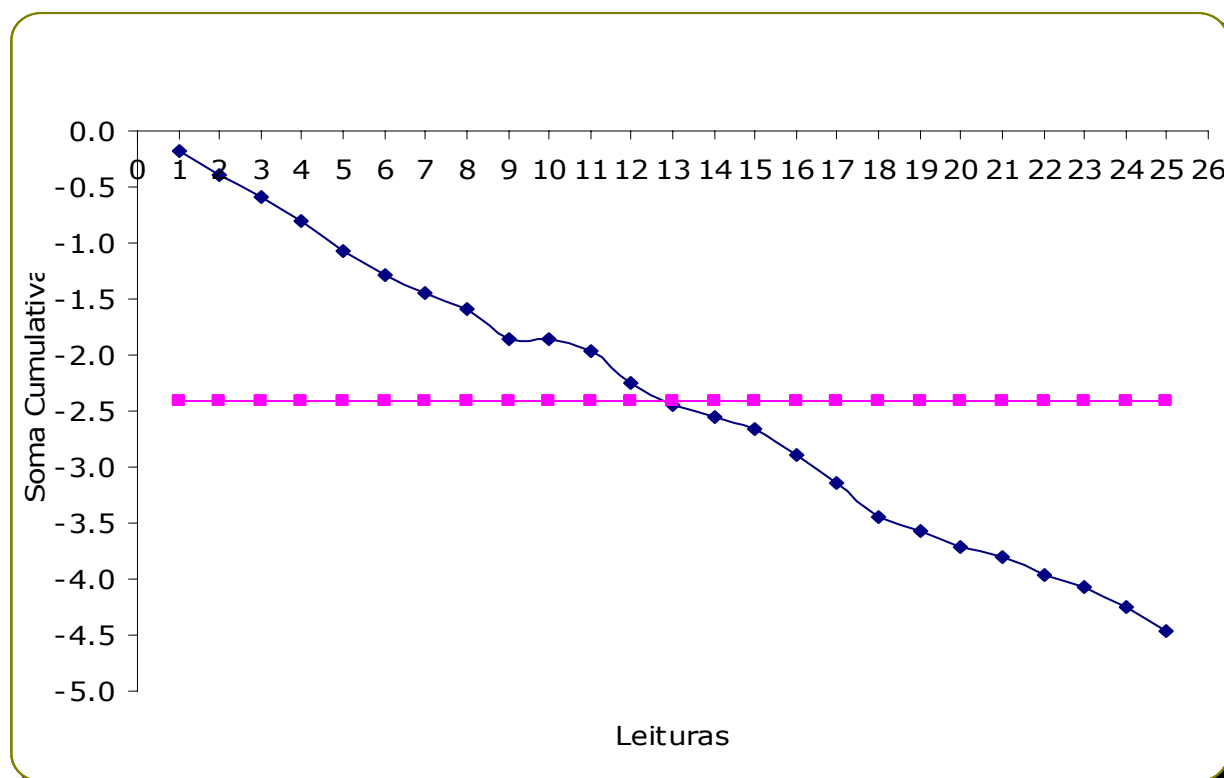


Figura V.95 – Carta de controlo de amplitudes



**Figura V.96 – Carta de controlo de médias ou indivíduos****Figura V.97 – Carta de somas cumulativas**



## **ANEXO VI**

### **Validação para a quantificação de CÁLCIO em águas**

## VALIDAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE CÁLCIO EM ÁGUAS

### Validação Indirecta

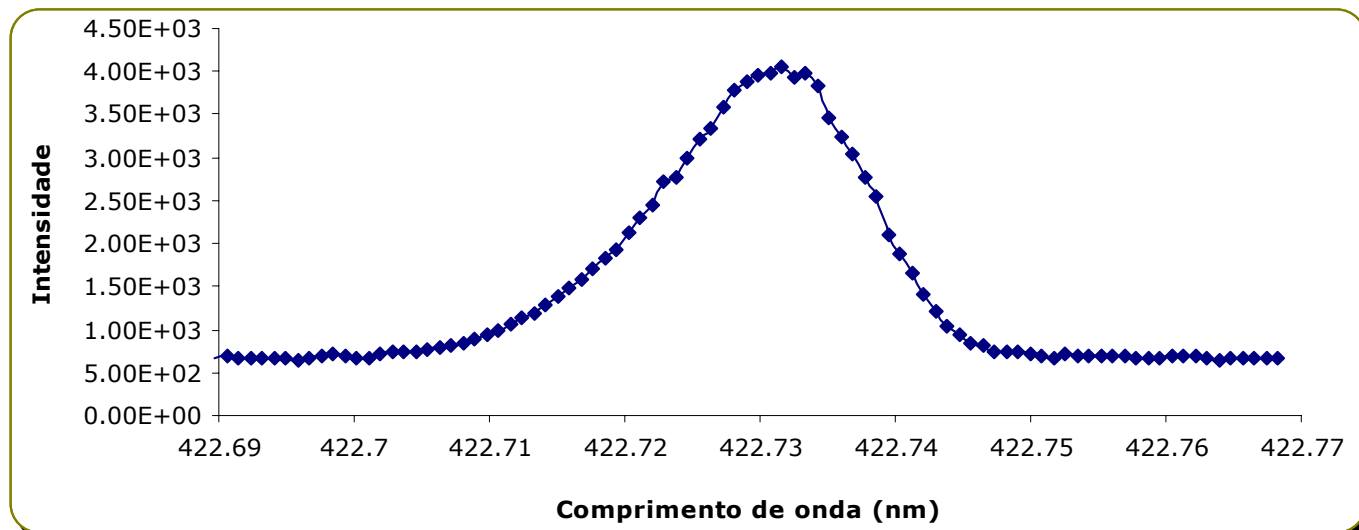


Figura VI. 98 – Autosearch referente ao Cálcio ( $\lambda = 422.673$  nm)

Tabela VI. 143 – Intensidade do sinal em função da concentração

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	44.1	42.8	43.4	43.5	0.653	1.62
0.200	72.9	65.5	68.2	68.9	3.75	9.31
0.400	89.5	87.9	91.7	89.7	1.91	4.74
0.600	113	108	114	112	3.25	8.07
0.800	137	130	140	135	5.03	12.5
1.00	157	156	167	160	6.07	15.1
1.20	179	176	195	183	10.4	25.9
1.40	198	199	216	204	10.0	24.7
1.60	221	221	243	228	12.9	32.1
2.00	266	264	288	273	13.3	33.1



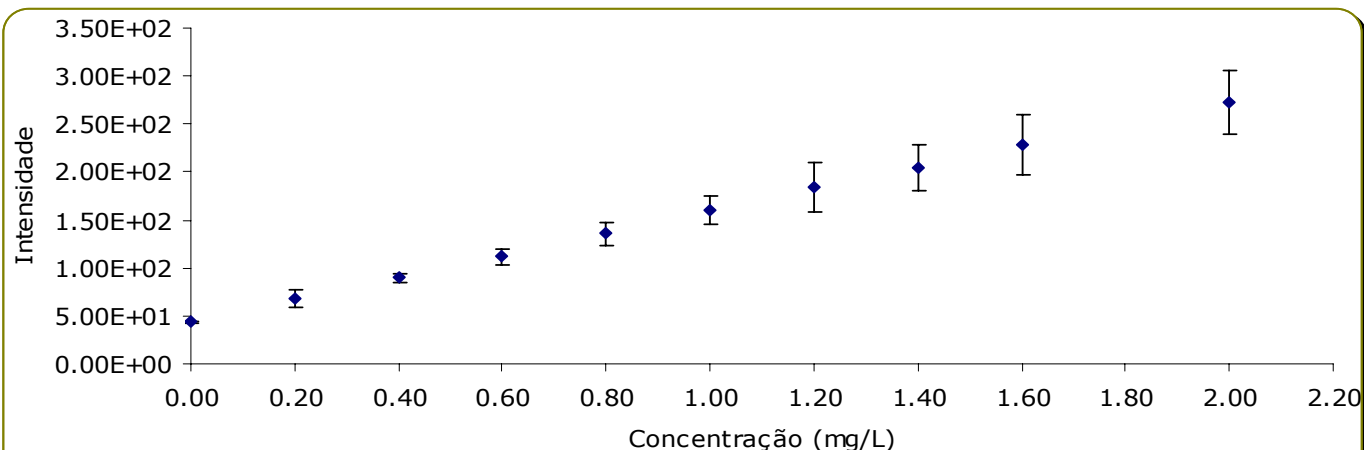


Figura VI. 99 – Intensidade vs. concentração e respectivo intervalo de confiança

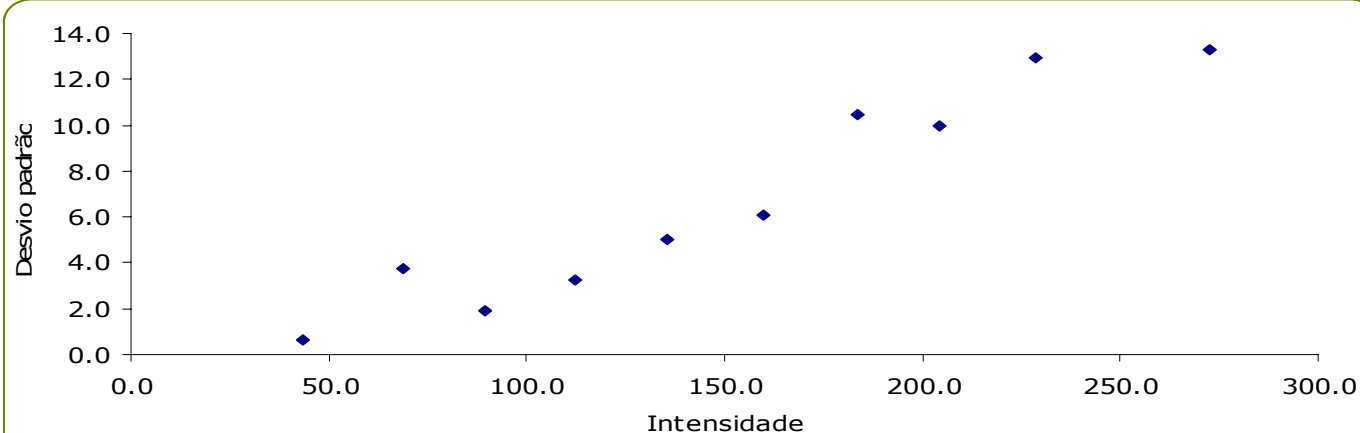


Figura VI. 100 – Desvio padrão em função da Intensidade

### Recta de calibração

Tabela VI. 144 – Teste de hipóteses (Teste t)

Concentração (mg/L)	Intensidade	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio Padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0.000	42.8	-3.28	-0.137	0.381	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.200	65.5	3.69	0.346	0.426	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.400	87.9	-1.531	0.568	0.332	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.600	108	0.40	-1.22	0.545	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.800	130	1.96	-1.84	0.952	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.00	156	0.194	2.07	0.917	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.20	176	0.976	-0.245	1.42	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.40	199	-1.72	0.796	1.83	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.60	221	-1.23	0.784	2.21	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
2.00	264	0.537	-1.12	2.56	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto

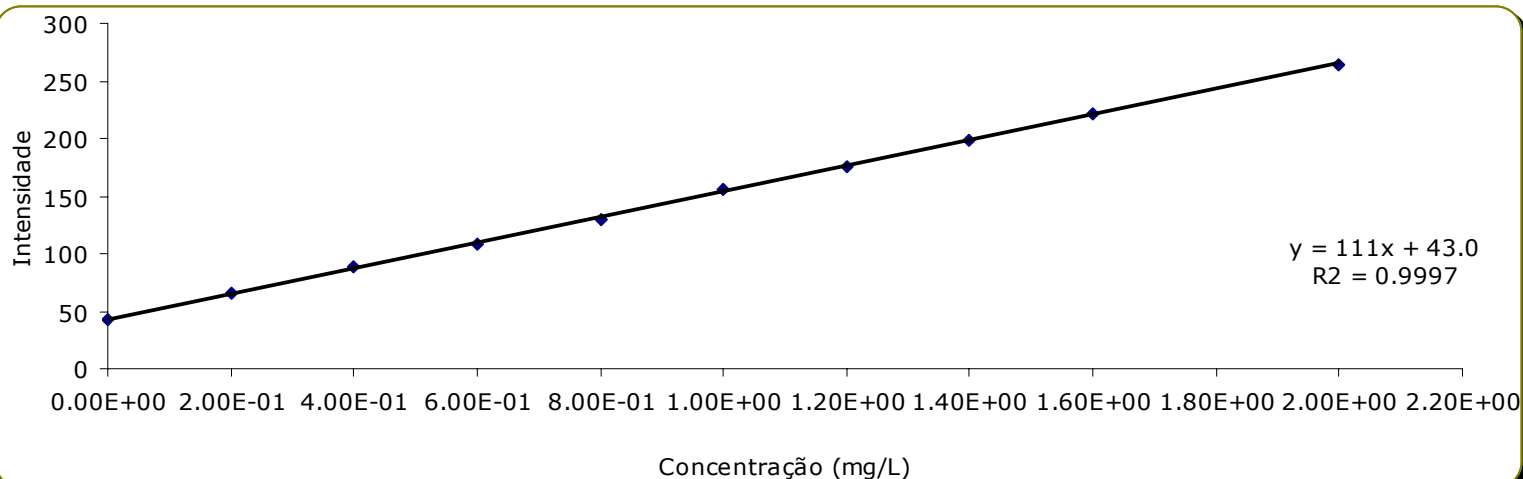


Figura VI. 101 – Recta de calibração

Tabela VI. 145 - Parâmetros da recta de calibração

Declive	111 ± 0.523
Ordenada na Origem	43.0 ± 0.58
Coefficiente de Correlação	0.99987
Sensibilidade	111 (mg/L)

sy/x =	0.436
sm =	0.227
sb =	0.250

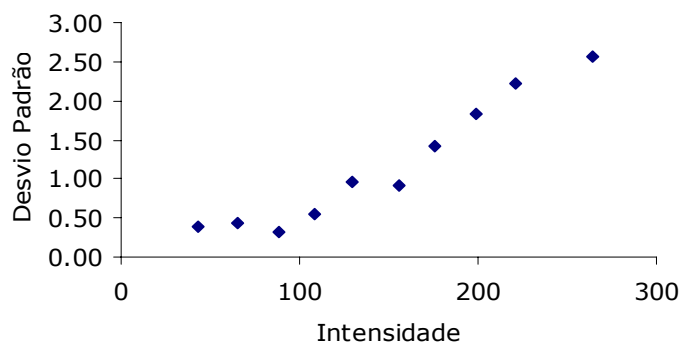


Figura VI. 102 – Intensidade vs. desvio padrão

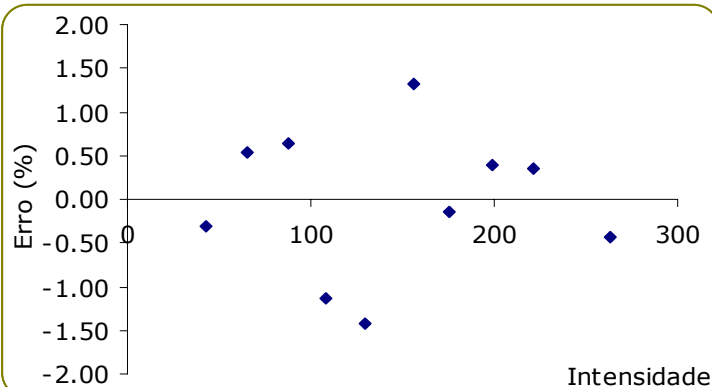


Figura VI. 103 – Intensidade vs. erro

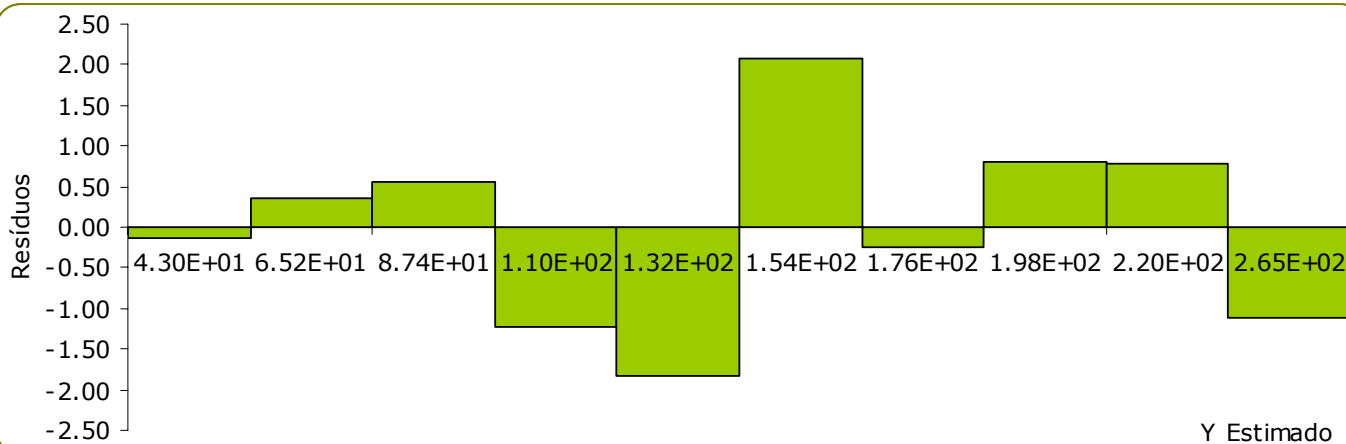


Figura VI. 104 – Gráfico de resíduos

**Coefficiente de variação do método (CV m)**

$S_{\text{método}}$	3.93E-03
$CV_m =$	0.43 %

$$CV_m = \frac{S_m}{x} \cdot 100$$

$$S_{\text{metodo}} = \frac{S_{y/x}}{b}$$

**Correlação**

$t_{\text{calculado}} =$	173
--------------------------	-----

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

**Coefficiente de qualidade de calibração (CQC) [29]**

$$CQC = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{y_i} \right)^2}{n-1}} \cdot 100$$

<b>CQC =</b>	3.1 %
--------------	-------

**Gama de trabalho****Tabela VI. 146 – Intensidade do sinal referente ao primeiro e último padrão**

j (Leituras)	$y_{1,j}$	$y_{2,j}$
1	42.8	246
2	41.2	249
3	42.1	245
4	42.7	244
5	41.4	247
6	41.8	245
7	43.1	245
8	42.8	246
9	41.5	243
10	42.5	247
$y$ , Média	42.2	246
$S^2_1$ e $S^2_2$	4.79E-01	2.51E+00
<b>PG</b>	5.24	< 5.35

### Limite de detecção (LDM) e limite de quantificação (LQM)

Tabela VI. 147 – Leituras efectuadas ao P0 (padrão mais baixo)

Leitura P1	Concentração (µg/L)	
1	1.18E-02	
2	-1.20E-03	
3	5.90E-03	
4	1.10E-02	
5	2.00E-04	
6	3.30E-03	
7	1.39E-02	
8	1.19E-02	
9	1.30E-03	
10	8.80E-03	
<b>Média (X<sub>0</sub>)</b>	6.69E-03	
<b>Desvio p. (S<sub>0</sub>)</b>	5.52E-03	

$$\text{LDM} = X_0 + 3.3 S_0$$

$$\text{LDM} = 0.025 \text{ µg/L}$$
  

$$\text{LQM} = X_0 + 10 S_0$$

$$\text{LQM} = 0.062 \text{ µg/L}$$
  

$$\text{LDM} = (3.3 S_{y/x}) / b$$

$$\text{LDM} = 0.023 \text{ µg/L}$$

$$\text{LQM} = (10 S_{y/x}) / b$$

$$\text{LQM} = 0.069 \text{ µg/L}$$

### Precisão

Tabela VI. 148 – Leituras da concentração do Padrão mais baixo e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	0.261	9	0.240
2	0.254	4	0.251
3	0.258	5	0.254
4	0.266	10	0.254
5	0.240	1	0.258
6	0.260	8	0.258
7	0.259	7	0.259
8	0.251	2	0.260
9	0.254	3	0.261
10	0.258	6	0.266

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{0.266 - 0.256}{0.007} = 1.46$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{0.240 - 0.256}{0.007} = -2.27$$

Média	0.256	
Desv P.(Sri)	0.007	
G p	1.46	< 2.29
G1	-2.27	< 2.29

Tabela VI. 149 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	0.240	0.251	0.261	0.266
Media excluindo os 2 valores	0.259		0.254	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.004		0.006	
<b>G</b>	<b>0.572</b> > 0.168		<b>0.920</b> > 0.168	

Tabela VI. 150 – Leituras da concentração do MRC e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	2.03	6	1.99
2	2.04	8	1.99
3	2.03	7	2.00
4	2.07	10	2.00
5	2.00	3	2.02
6	2.04	9	2.03
7	1.99	2	2.03
8	1.99	1	2.04
9	2.02	5	2.04
10	2.00	4	2.07

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{2.07 - 2.02}{0.027} = 1.82$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.99 - 2.02}{0.027} = -1.28$$

Média	2.02	
Desv P.(Sri)	0.027	
G p	1.82	< 2.29
G1	-1.28	< 2.29

Tabela VI. 151– Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.99	1.99	2.04	2.07
Media excluindo os 2 valores	2.03		2.01	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.024		0.021	
<b>G</b>	<b>0.872</b> > 0.168		<b>0.771</b> > 0.168	

Tabela VI. 152 – Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.79	7	1.74
2	1.78	5	1.75
3	1.79	8	1.77
4	1.74	1	1.78
5	1.77	3	1.78
6	1.80	9	1.78
7	1.80	10	1.79
8	1.78	6	1.79
9	1.78	4	1.80
10	1.75	2	1.80

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.80 - 1.78}{0.020} = 1.27$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.74 - 1.78}{0.020} = -2.10$$

Média	1.78	
Desv		
P.(Sri)	0.020	
G p	1.27	< 2.29
G1	-2.10	< 2.29

Tabela VI. 153 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.74	1.75	1.80	1.80
Media excluindo os 2 valores	1.79		1.77	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.010		0.018	
<b>G</b>	<b>0.503</b> > 0.168		<b>0.903</b> > 0.168	

Tabela VI. 154 – Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	0.415	6	0.384
2	0.384	1	0.386
3	0.420	10	0.397
4	0.417	8	0.409
5	0.416	7	0.413
6	0.397	3	0.415
7	0.409	4	0.416
8	0.417	9	0.417
9	0.386	2	0.417

10	0.413	5	0.420
----	-------	---	-------

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{0.420 - 0.407}{0.013} = 0.98$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{0.384 - 0.407}{0.013} = -1.75$$

Tabela VI. 155 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	0.384	0.386	0.417	0.420
Media excluindo os 2 valores	0.413		0.404	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.007		0.014	
<b>G</b>	<b>0.528</b> > 0.168		<b>1.01</b> > 0.168	

Média	0.407	
Desv P.(Sri)	0.013	
G p	0.98	< 2.29
G1	-1.75	< 2.29

Tabela VI. 156 – Leituras da concentração do MRC RELACRE Setembro 2006 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.64	7	1.61
2	1.66	10	1.62
3	1.63	5	1.63
4	1.62	2	1.63
5	1.64	8	1.63
6	1.63	4	1.63
7	1.63	3	1.64
8	1.63	6	1.64
9	1.61	1	1.64
10	1.64	9	1.66

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.66 - 1.63}{0.013} = 1.98$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.61 - 1.63}{0.013} = -1.53$$

Média	1.63	
Desv P.(Sri)	0.013	
G p	1.98	< 2.29
G1	-1.53	< 2.29

Tabela VI. 157 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.61	1.62	1.64	1.66
Media excluindo os 2 valores	1.64		1.63	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.011		0.008	

**G****0.856** > 0.168**0.671** > 0.168**Repetibilidade****Tabela VI. 158 – Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade**

<b>Elemento Ca</b>	<b>x 1 (mg/L)</b>	<b>x 2 (mg/L)</b>	<b>x 3 (mg/L)</b>	<b>Média (mg/L)</b>	<b>S<sub>ri</sub></b>	<b>r</b>	<b> x<sub>2</sub> - x<sub>1</sub> </b>	<b> x<sub>3</sub> - x<sub>2</sub> </b>	<b>CV<sub>r</sub></b>
MRC - RELACR E Setembr o'07	0.744	0.715	0.717	0.726	0.016	0.05	-0.03	0.00	2.2
	0.715	0.718	0.724	0.719	0.005	0.01	0.00	0.01	0.7
	0.731	0.721	0.731	0.727	0.006	0.02	-0.01	0.01	0.8
MRC - Rel Maio' 07	0.349	0.349	0.348	0.349	0.001	0.00	0.00	0.00	0.2
	0.348	0.347	0.347	0.347	0.001	0.00	0.00	0.00	0.1
Amostra desconh ecida '07	0.614	0.607	0.619	0.613	0.006	0.02	-0.01	0.01	0.9
	0.620	0.631	0.622	0.624	0.006	0.02	0.01	-0.01	0.9
	0.621	0.616	0.613	0.616	0.004	0.01	-0.01	0.00	0.7
Padrão prepara do no Lab	1.64	1.62	1.63	1.63	0.008	0.02	-0.01	0.00	0.5
	1.66	1.64	1.63	1.64	0.014	0.04	-0.02	-0.01	0.8
	1.63	1.63	1.61	1.62	0.009	0.02	0.00	-0.01	0.5
Padrão prepara do no Lab	1.74	1.73	1.76	1.74	0.013	0.03	-0.01	0.02	0.7
	1.76	1.76	1.76	1.76	0.003	0.01	0.00	0.00	0.2
	1.73	1.76	1.73	1.74	0.016	0.04	0.03	-0.03	0.9
MRC - RELACR E Dez '06	1.04	1.05	1.04	1.04	0.003	0.01	0.00	0.00	0.3
	1.04	1.02	1.02	1.02	0.011	0.03	-0.02	0.00	1.1
	1.04	1.05	1.04	1.04	0.005	0.01	0.01	-0.01	0.4
Amostra prepara da Lab	0.212	0.211	0.207	0.210	0.002	0.01	0.00	0.00	1.1
	0.205	0.208	0.206	0.206	0.002	0.00	0.00	0.00	0.8
	0.209	0.207	0.208	0.208	0.001	0.00	0.00	0.00	0.3



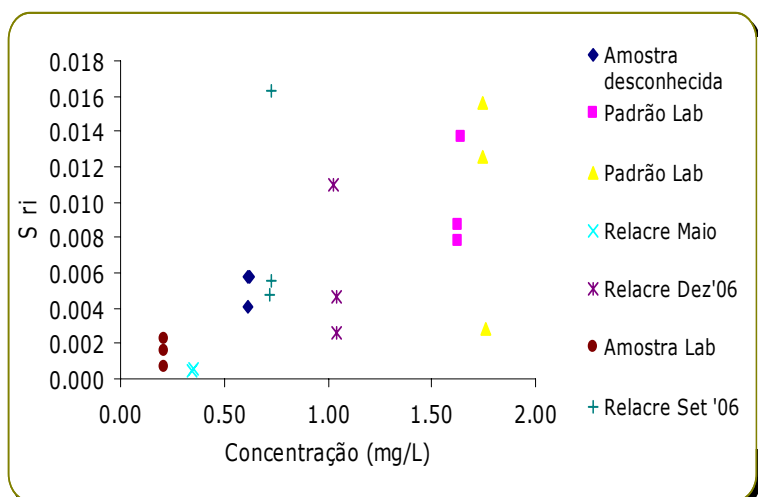


Figura VI. 105 – Desvio padrão da repetibilidade

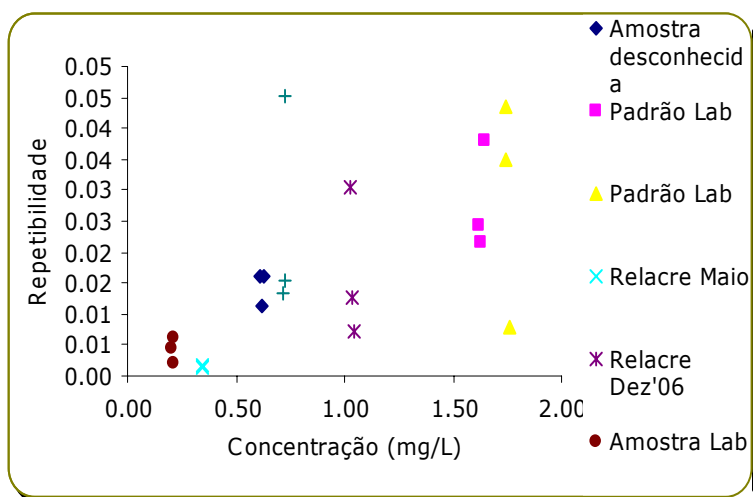


Figura VI. 106 – Limite da repetibilidade

### Precisão Intermédia

Tabela VI. 159 - Precisão intermédia do P2 para diferentes dias de análise

	$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (mg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P2	0.212	0.261	2.40E-03
	0.205	0.254	2.41E-03
	0.209	0.258	2.44E-03
	0.211	0.266	3.06E-03
	0.208	0.240	1.04E-03
	0.207	0.260	2.75E-03
	0.207	0.259	2.66E-03
	0.206	0.251	2.02E-03
	0.208	0.254	2.07E-03
	0.203	0.258	3.07E-03
Soma			2.39E-02
$S_i(T)$	<b>0.346</b>		
$R_z$	<b>0.968</b>		

Tabela VI. 160 - Precisão intermédia do P8 para diferentes dias de análise

	$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (mg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P8	1.69	1.62	5.04E-03
	1.69	1.62	3.97E-03
	1.64	1.64	6.40E-05
	1.68	1.59	7.40E-03
	1.71	1.62	6.89E-03
	1.66	1.59	5.33E-03
	1.64	1.61	7.84E-04
	1.68	1.60	6.08E-03
	1.69	1.64	1.85E-03
	1.65	1.60	2.50E-03
Soma			3.99E-02
$S_i(T)$	<b>0.447</b>		
$R_z$	<b>1.25</b>		

Tabela VI. 161 - Precisão intermédia para o P9 para diferentes dias de análise

$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (mg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
-----------------	-----------------	-----------------

Padrão P9	1.83	2.11	7.45E-02
	1.80	2.18	1.49E-01
	1.84	2.12	7.78E-02
	1.79	2.13	1.16E-01
	1.77	2.12	1.24E-01
	1.77	2.09	1.04E-01
	1.79	2.03	5.90E-02
	1.79	2.07	7.84E-02
	1.78	2.05	7.45E-02
	1.77	2.08	9.67E-02
Soma			9.54E-01
$S_i(T)$	<b>2.18</b>		
$R_z$	<b>6.12</b>		

## Recuperação

Tabela VI. 162 – Percentagem de recuperação de uma amostra desconhecida de água natural

	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/L)
Amostra Água	0.252	0.255	0.243
Amostra Água com spike	1.02	1.02	1.03
<b>% Recuperação</b>	<b>84.1</b>	<b>84.1</b>	<b>86.6</b>

## Validação Directa

### Erro relativo

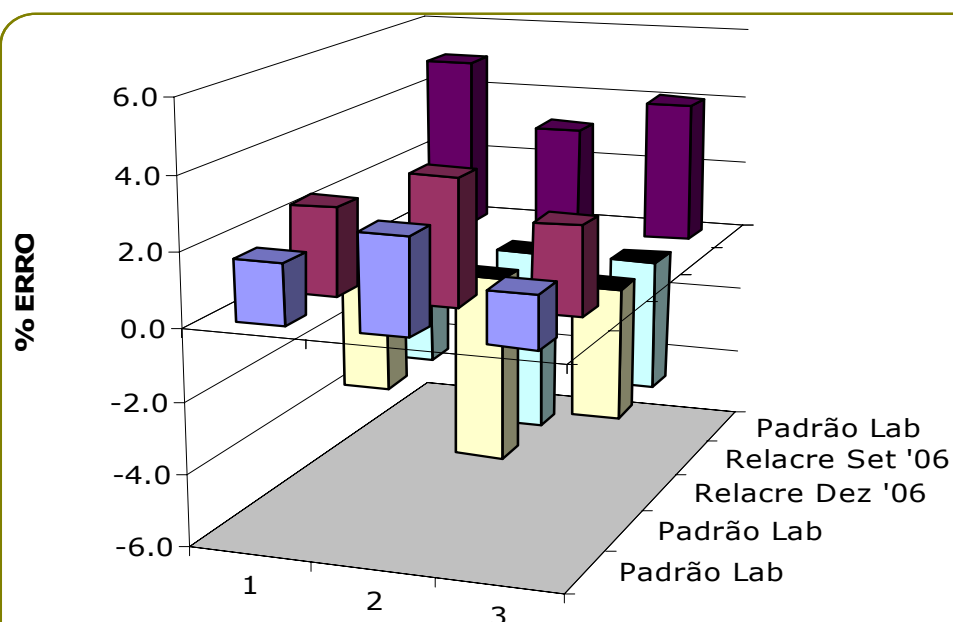


Figura VI. 107 – Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório

**Teste de hipóteses – Teste *t***Tabela VI. 163 – Teste *t* para o MRC utilizado e para padrões preparados no Laboratório

Elemento Ca	x 1	x 2	x 3	média	S <sub>x lab</sub>	X <sub>ref</sub>	t <sub>calculado</sub>	DECISÃO ( $t_{0.05, n-2} = 4.303$ )
Padrão preparado no Lab	1.62	1.63	1.59	1.61	0.02	1.6	0.89	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.61	1.58	1.59	1.59	0.02	1.6	-0.77	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.60	1.58	1.59	1.59	0.01	1.6	-1.56	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	2.00	2.05	2.02	2.02	0.02	2	1.64	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	2.00	1.97	1.96	1.98	0.02	2	-1.97	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.99	1.97	1.95	1.97	0.02	2	-2.66	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC – RELACRE Dez '06	1.04	1.05	1.04	1.04	0.04	1.08	-1.65	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.04	1.02	1.02	1.02	0.04	1.08	-2.45	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.04	1.05	1.04	1.04	0.04	1.08	-1.75	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC – RELACRE Setembro '06	0.744	0.715	0.717	0.726	0.03	0.74	-0.83	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.715	0.718	0.724	0.719	0.03	0.74	-1.22	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.731	0.721	0.731	0.727	0.03	0.74	-0.74	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

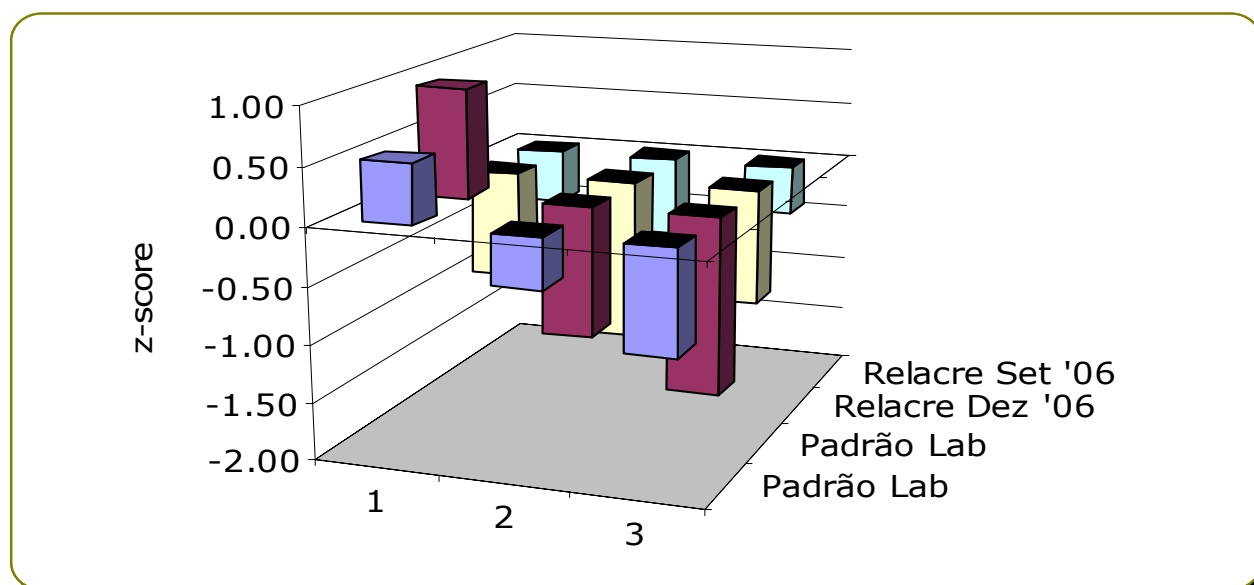
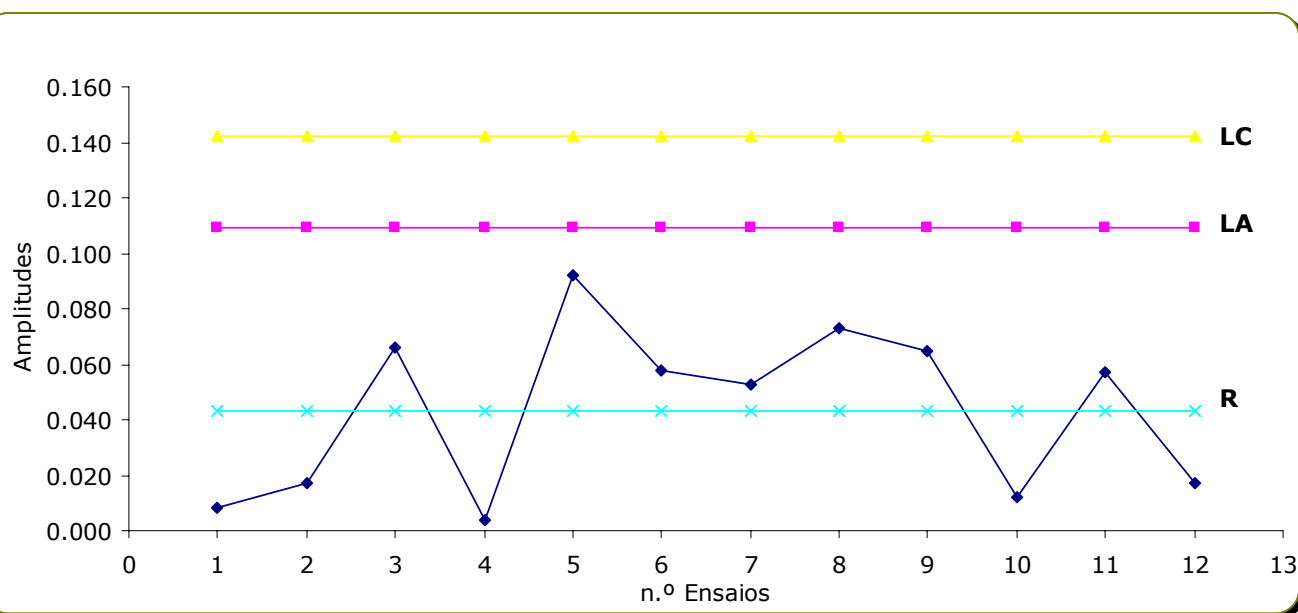
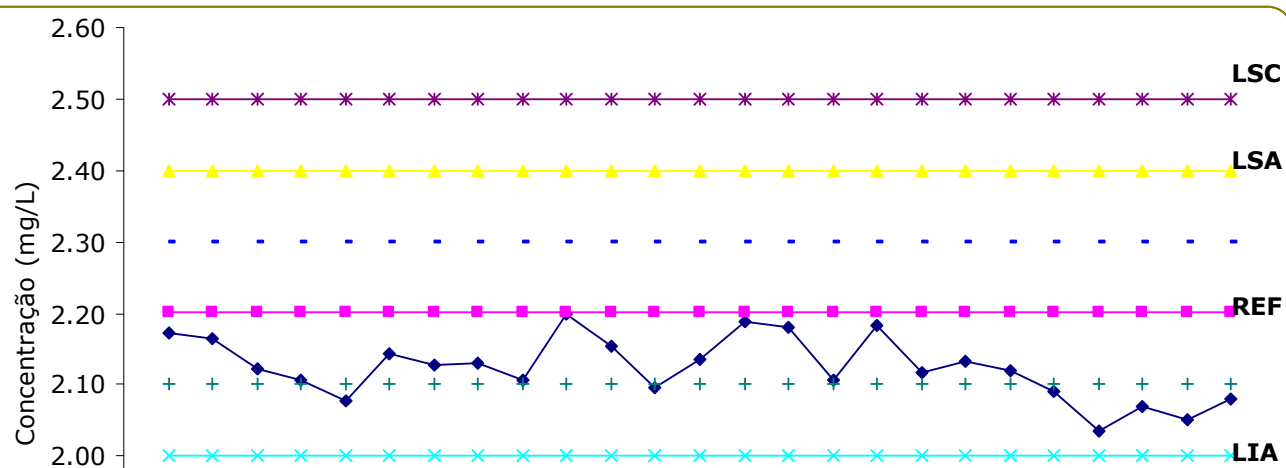
**Factor de desempenho – z-score****Figura VI. 108 – z-score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório****Cartas de controle****Figura VI. 109 – Carta de controlo de amplitudes**

Figura VI. 110 – Carta de controlo de médias ou indivíduos

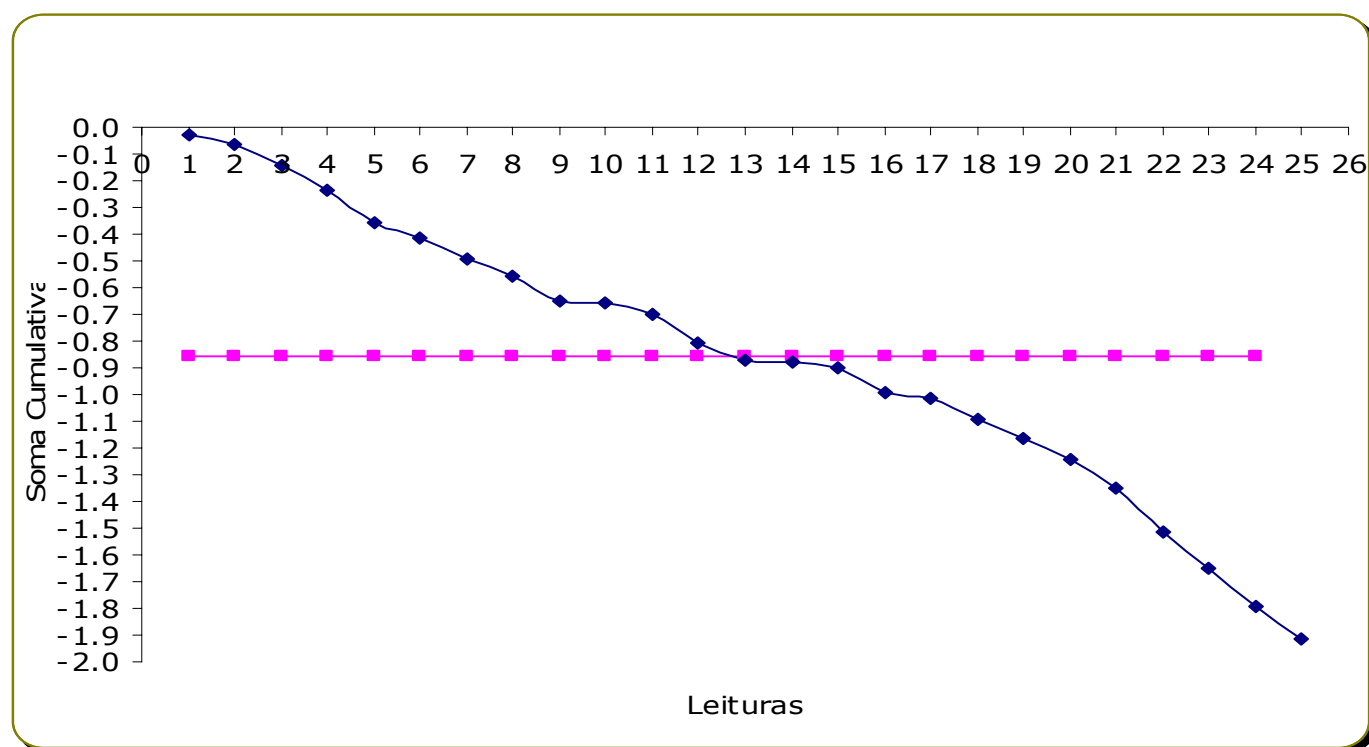


Figura VI.111 – Carta de somas cumulativas





## **ANEXO VII**

### **Validação para a quantificação de SÓDIO em águas**



## VALIDAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE SÓDIO EM ÁGUAS

### Validação Indirecta

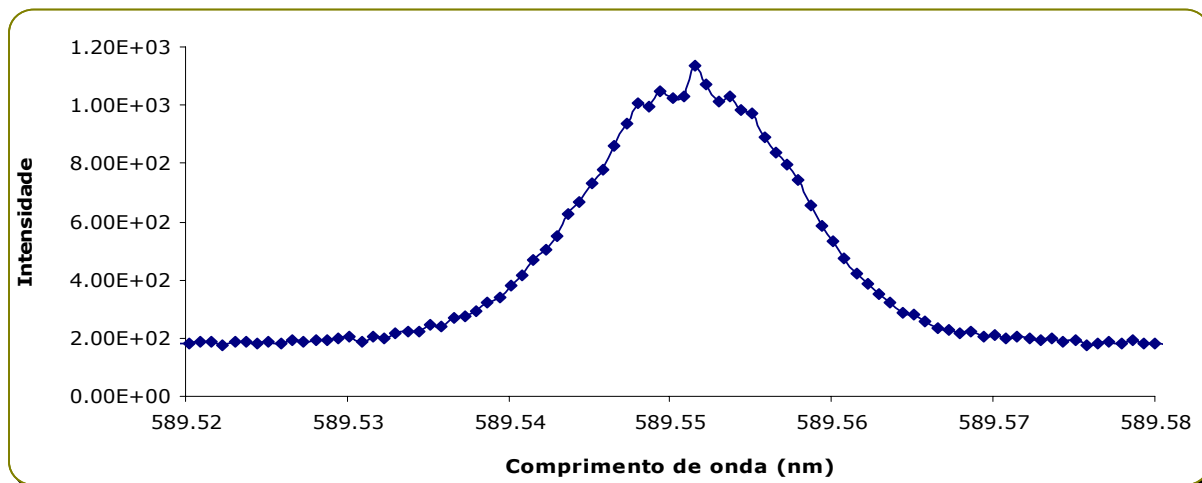
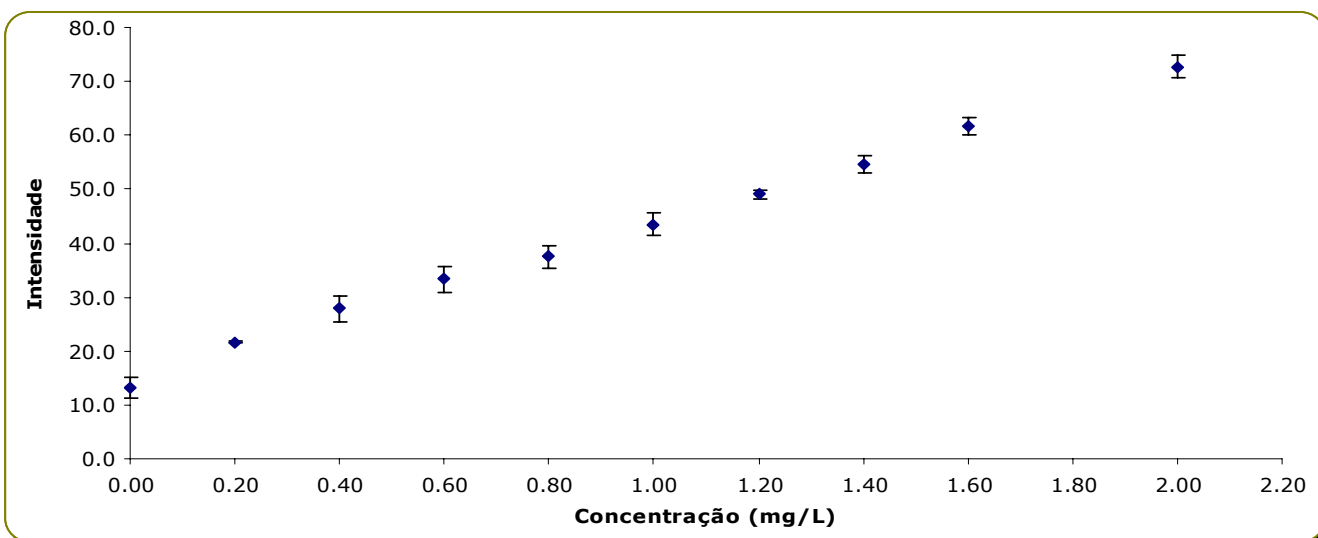


Tabela VII.164 – Intensidade do sinal em função da concentração

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	14.1	14.7	13.2	14.0	0.776	1.93
0.200		21.8	21.6	21.7	0.088	0.219
0.400	26.0	26.3	27.8	26.7	0.968	2.40
0.600	33.4	31.7	33.3	32.8	0.968	2.40
0.800	38.2	36.5	37.4	37.4	0.829	2.06
1.00	43.0	44.6	43.5	43.7	0.829	2.06
1.20	48.5	48.6	49.1	48.8	0.326	0.809
1.40	53.8	55.1	54.5	54.5	0.633	1.57
1.60	60.3	61.2	61.7	61.1	0.686	1.70
2.00	72.2	71.1	72.8	72.0	0.833	2.07



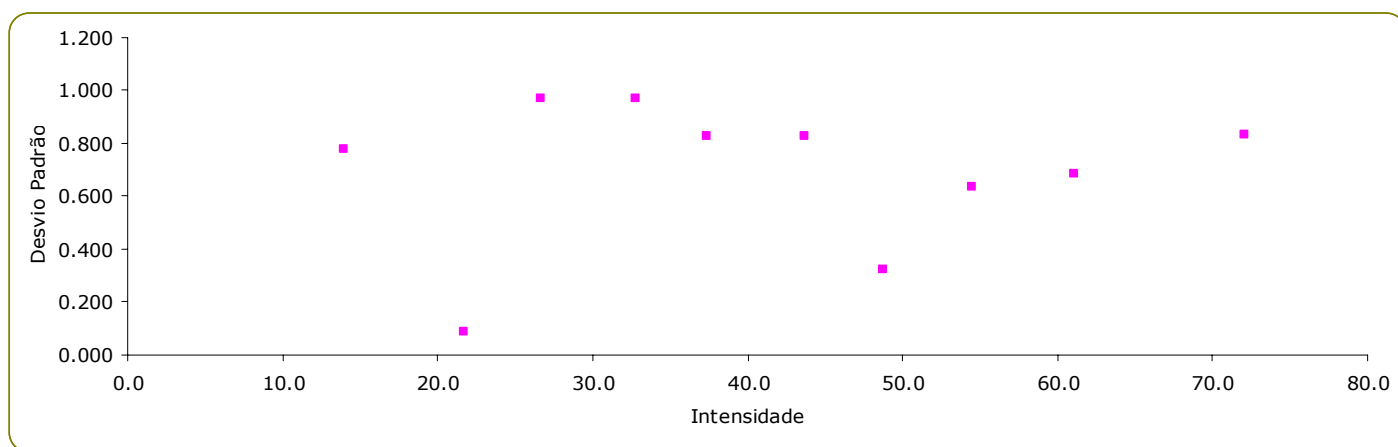


Figura VII.114 – Desvio padrão em função da intensidade

### Recta de calibração

Tabela VII.165 – Teste de hipóteses (Teste t)

Concentração (mg/L)	Intensidade	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio Padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0.000	14.1	-0.005	0.018	-0.5	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.200	32.6	9.232	0.144	111.1	O ponto não pertence à recta
0.400	26.0	-0.004	0.022	-0.4	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.600	33.4	0.011	0.019	1.0	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.800	38.2	0.020	0.025	1.3	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.00	43.0	0.010	0.030	0.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.20	48.5	-0.021	0.022	-1.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.40	53.8	-0.025	0.034	-1.3	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.60	60.3	-0.003	0.039	-0.1	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
2.00	72.2	0.017	0.048	0.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto

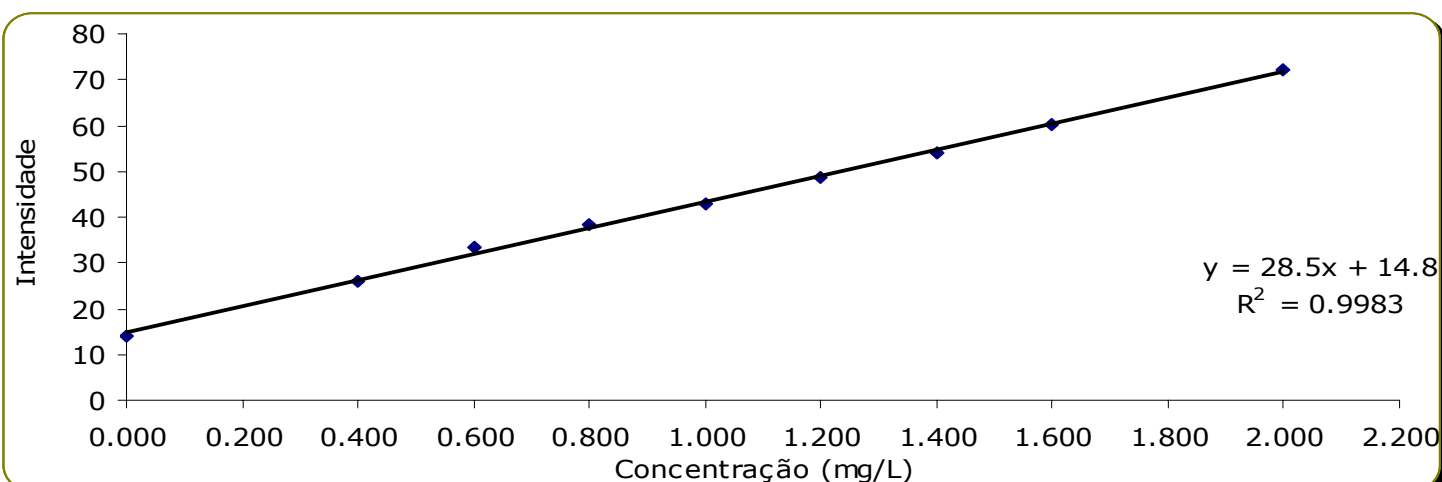
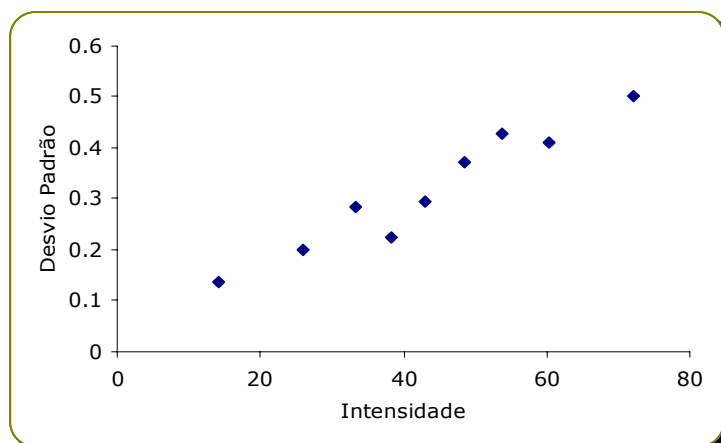
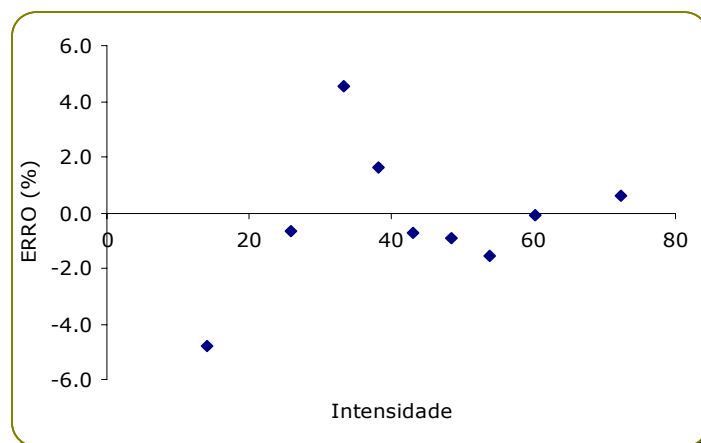
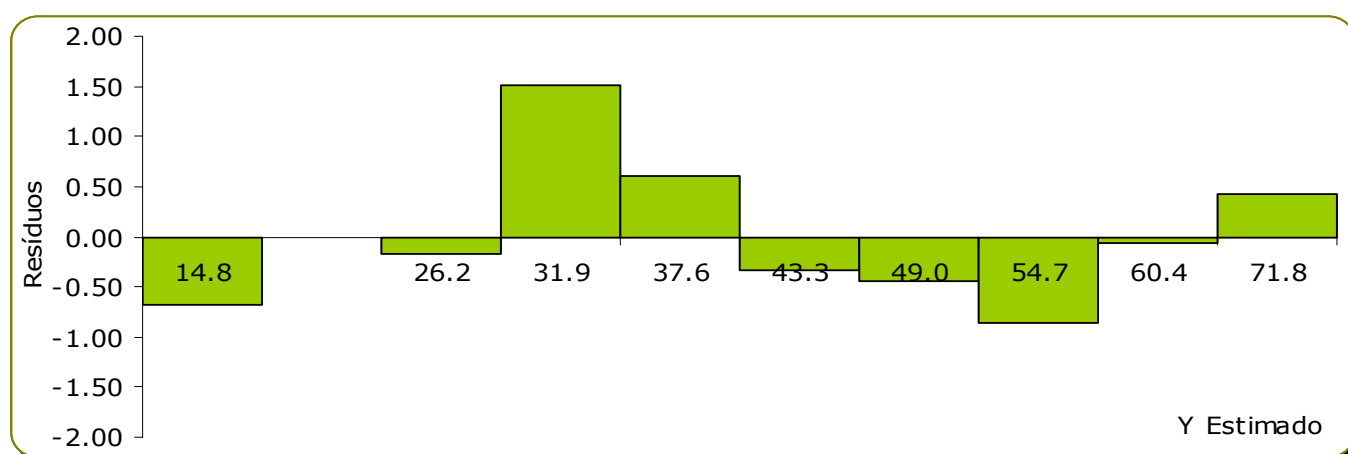


Figura VII. 115 – Recta de calibração

**Tabela VII. 166 - Parâmetros da recta de calibração**

Declive	28.5 ± 0.389
Ordenada na Origem	14.78 ± 0.45
Coeficiente de Correlação	0.99914
Sensibilidade	28.5 (mg/L)

sy/x =	0.298
sm =	0.169
sb =	0.196

**Figura VII. 116 – Intensidade vs. desvio padrão****Figura VII. 117 – Intensidade vs. erro****Figura VII. 118 – Gráfico de resíduos****Coeficiente de variação do método (CV m)**

$S_{\text{método}}$	0.0105
$CV_m =$	1.05 %

## Correlação

Para estudarmos a correlação entre os nossos valores, aplicamos o teste t.

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$$t_{\text{calculado}} = 68.3$$

## Coeficiente de qualidade de calibração (CQC)

$$CQC = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{(y_i - \hat{y}_i)}{y_i} \right)^2}{n-1}} * 100$$

$$CQC = 0.03 \%$$

## Gama de trabalho

Tabela VII. 167 – Intensidade referente ao primeiro e último padrão

j (Leituras)	$y_{1,j}$	$y_{2,j}$
1	36.7	78.2
2	36.5	78.3
3	36.1	78.6
4	36.5	77.4
5	35.4	79.3
6	36.2	78.5
7	35.9	79.4
8	36.3	78.0
9	36.5	78.7
10	35.7	79.2
$y$ , Média	36.2	78.6
$S^2_1$ e $S^2_2$	1.82E-01	3.85E-01
<b>PG</b>	2.11	< 5.35

Tabela VII. 168 – Leituras efectuadas ao P1 (padrão mais baixo)

Leitura P1	Concentração (mg/L)	
1	1.90E-03	<b>LDM = <math>X_0 + 3.3 S_0</math></b>
2	-9.80E-03	LDM 0.012 µg/L
3	-1.40E-03	
4	-2.40E-03	<b>LQM = <math>X_0 + 10 S_0</math></b>
5	9.00E-04	LQM 0.037 µg/L
6	1.80E-03	
7	-3.00E-04	
8	4.00E-03	
9	-1.20E-03	LDM = ( $3.3 S_{v/x}$ ) / b
10	1.50E-03	LDM = 0.034 µg/L
<b>Média (<math>X_0</math>)</b>	-5.00E-04	LQM = ( $10 S_{v/x}$ ) / b
<b>Desvio p. (<math>S_0</math>)</b>	3.78E-03	LQM = 0.105 µg/L

### Precisão

Tabela VII. 169 – Leituras da concentração do MRC RELACRE Fevereiro '07 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	0.804	7	0.786
2	0.803	6	0.789
3	0.804	8	0.794
4	0.804	9	0.801
5	0.818	10	0.802
6	0.802	5	0.803
7	0.801	4	0.804
8	0.794	3	0.804
9	0.786	1	0.804
10	0.789	2	0.818

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{0.818 - 0.800}{0.009} = 1.91$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{0.786 - 0.800}{0.009} = -1.60$$

Média	0.800	
Desv P.(Sri)	0.009	
G p	1.91	< 2.29
G1	-1.60	< 2.29

Tabela VII. 170 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	0.786	0.789	0.804	0.818
Media excluindo os 2 valores	0.804		0.798	
Desvio Padrão excluindo os	0.007		0.007	

2 valores		
<b>G</b>	<b>0.731</b> > 0.168	<b>0.801</b> > 0.168

Tabela VII. 171 – Leituras da concentração do padrão P3 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	0.403	10	0.358
2	0.386	4	0.363
3	0.400	9	0.386
4	0.400	8	0.386
5	0.363	2	0.388
6	0.396	6	0.396
7	0.386	3	0.397
8	0.358	1	0.400
9	0.397	7	0.400
10	0.388	5	0.403

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{0.403 - 0.387}{0.016} = 0.97$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{0.358 - 0.387}{0.016} = -1.91$$

Média	0.387	
Desv		
P.(Sri)	0.016	
G p	0.97	< 2.29
G1	-1.91	< 2.29

Tabela VII. 172 – Teste G para valores anómalos

	2 menores	2 Maiores
	0.358   0.363	0.400   0.403
Media excluindo os 2 valores	0.394	0.384
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.007	0.016
<b>G</b>	<b>0.432</b> > 0.168	<b>1.00</b> > 0.168

Tabela VII. 173 – Leituras da concentração do padrão intermédio e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.93	5	1.89

2	1.91	2	1.91
3	1.95	8	1.92
4	1.94	6	1.93
5	1.89	1	1.93
6	1.94	7	1.94
7	1.97	10	1.94
8	1.93	4	1.95
9	1.92	3	1.96
10	1.96	9	1.97

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.97 - 1.93}{0.022} = 1.69$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.89 - 1.93}{0.022} = -1.95$$

Tabela VII. 174 – Teste G para valores anómalos

Média	1.93	
Desv P.(Sri)	0.022	
G p	1.69	< 2.29
G1	-1.95	< 2.29

	2 menores		2 Maiores	
	1.89	1.91	1.96	1.97
Media excluindo os 2 valores	1.94		1.93	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.015		0.018	
<b>G</b>	<b>0.680 &gt; 0.168</b>		<b>0.787 &gt; 0.168</b>	

Tabela VII. 175 – Leituras da concentração do padrão mais alto e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.99	3	1.97
2	2.00	4	1.99
3	2.01	6	1.99
4	1.97	1	2.00
5	2.03	9	2.00
6	2.00	5	2.01
7	2.03	10	2.01
8	1.99	2	2.02
9	2.01	7	2.03
10	2.02	8	2.03

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{2.03 - 2.00}{0.019} = 1.34$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.97 - 2.00}{0.019} = -1.84$$

Média	2.00	
Desv P.(Sri)	0.019	
G p	1.34	< 2.29
G1	-1.84	< 2.29

Tabela VII. 176 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.97	1.99	2.03	2.03
Media excluindo os 2 valores	2.01		2.00	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.014		0.016	
<b>G</b>	<b>0.755</b> > 0.168		<b>0.833</b> > 0.168	

Tabela VII. 177 – Concentração do padrão intermédio e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.62	7	1.59
2	1.62	6	1.59
3	1.64	9	1.60
4	1.59	2	1.60
5	1.62	8	1.61
6	1.59	1	1.62
7	1.61	5	1.62
8	1.60	3	1.62
9	1.64	10	1.64
10	1.60	4	1.64

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.64 - 1.61}{0.019} = 1.58$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.59 - 1.61}{0.019} = -1.43$$

Média	1.61	
Desv P.(Sri)	0.019	
G p	1.58	< 2.29
G1	-1.43	< 2.29

Tabela VII. 178 – Teste G para valores anómalos

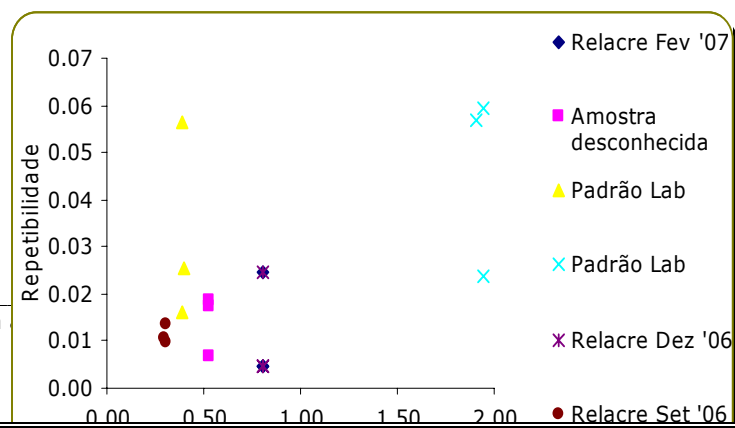
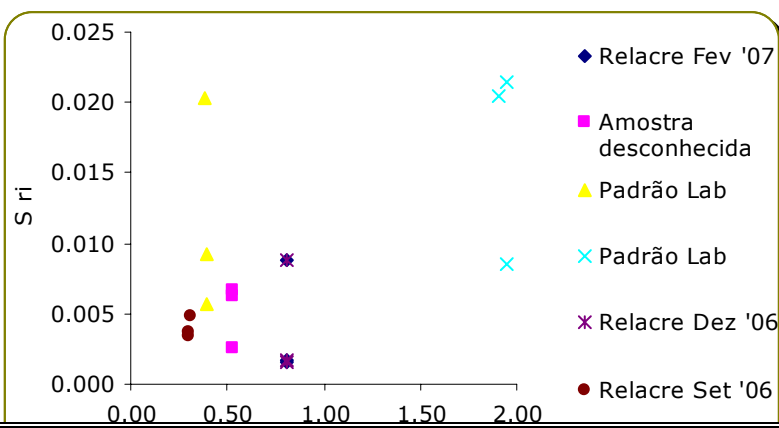
	2 menores		2 Maiores	
	1.59	1.59	1.64	1.64
Media excluindo os 2 valores	1.62		1.61	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.016		0.015	
<b>G</b>	<b>0.809</b> > 0.168		<b>0.778</b> > 0.168	



## Repetibilidade

**Tabela VII. 179 – Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade**

Elemento Na	x 1 (mg/L)	x 2 (mg/L)	x 3 (mg/L)	Média (mg/L)	S <sub>ri</sub>	r	x <sub>2</sub> - x <sub>1</sub>	x <sub>3</sub> - x <sub>2</sub>	CV <sub>r</sub>
MRC - RELACR E Setembro '07	0.302	0.312	0.304	0.306	0.005	0.013	0.009	0.007	0.302
	0.305	0.299	0.297	0.300	0.004	0.010	0.005	0.002	0.305
	0.305	0.299	0.301	0.302	0.003	0.010	0.007	0.002	0.305
Amostra desconhecida	0.527	0.532	0.529	0.529	0.003	0.01	0.005	0.003	0.5
	0.525	0.532	0.519	0.526	0.006	0.02	0.007	0.013	1.2
	0.525	0.527	0.538	0.530	0.007	0.02	0.001	0.011	1.3
Padrão preparado no Lab	0.403	0.386	0.400	0.396	0.009	0.03	0.017	0.014	2.3
	0.400	0.363	0.396	0.386	0.020	0.06	0.037	0.033	5.3
	0.386	0.388	0.397	0.390	0.006	0.02	0.003	0.008	1.5
Padrão preparado no Lab	1.93	1.94	1.97	1.95	0.02	0.06	0.00	0.04	1.1
	1.91	1.89	1.93	1.91	0.02	0.06	0.02	0.04	1.1
	1.95	1.94	1.96	1.95	0.01	0.02	0.01	0.02	0.4
MRC - RELACR E Dez '06	0.712	0.708	0.713	0.803	0.002	0.005	0.000	0.003	0.2
	0.706	0.711	0.713	0.808	0.009	0.025	0.015	0.015	1.1
	0.706	0.718	0.703	0.803	0.002	0.004	0.003	0.003	0.2
MRC - RELACR E Fev '07	0.804	0.804	0.801	0.803	0.002	0.00	0.000	0.003	0.2
	0.803	0.818	0.803	0.808	0.009	0.02	0.015	0.015	1.1
	0.804	0.802	0.804	0.803	0.002	0.00	0.003	0.003	0.2



**Figura VII. 119- Desvio padrão de repetibilidade repetibilidade****Precisão Intermédia****Tabela VII. 180– Precisão intermédia P8 variando os dias de análise**

	X <sub>1</sub> (mg/L)	X <sub>2</sub> (mg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P7	1.62	1.69	5.04E-03
	1.62	1.69	3.97E-03
	1.64	1.64	6.40E-05
	1.59	1.68	7.40E-03
	1.62	1.71	6.89E-03
	1.59	1.66	5.33E-03
	1.61	1.64	7.84E-04
	1.60	1.68	6.08E-03
	1.64	1.69	1.85E-03
	1.60	1.65	2.50E-03
Soma			3.99E-02
S <sub>i</sub> (T)	<b>0.0447</b>		
R <sub>z</sub>	<b>0.125</b>		

**Figura VII. 120 – Limite de****Tabela VII. 181 - Precisão intermédia do P9 variando os dias de análise**

	X <sub>1</sub> (mg/L)	X <sub>2</sub> (mg/L)	(x <sub>1</sub> - x <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>
Padrão P9	2.09	2.03	4.10E-03
	2.09	2.04	1.94E-03
	2.10	2.03	3.84E-03
	2.09	2.07	4.84E-04
	2.05	2.00	3.03E-03
	2.09	2.04	1.85E-03
	2.09	1.99	9.22E-03
	2.10	1.99	1.37E-02
	2.10	2.02	6.89E-03
	2.06	2.00	3.48E-03
Soma			4.85E-02
S <sub>i</sub> (T)	<b>0.49</b>		
R <sub>z</sub>	<b>1.38</b>		

**Recuperação****Tabela VII. 182 – Percentagem de recuperação**

	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/L)
Amostra Água	0.685	0.680	0.677
Amostra Água com spike	1.41	1.40	1.41

% Recuperação	80.2	78.6	80.7
---------------	------	------	------

## Validação Directa

### Erro relativo

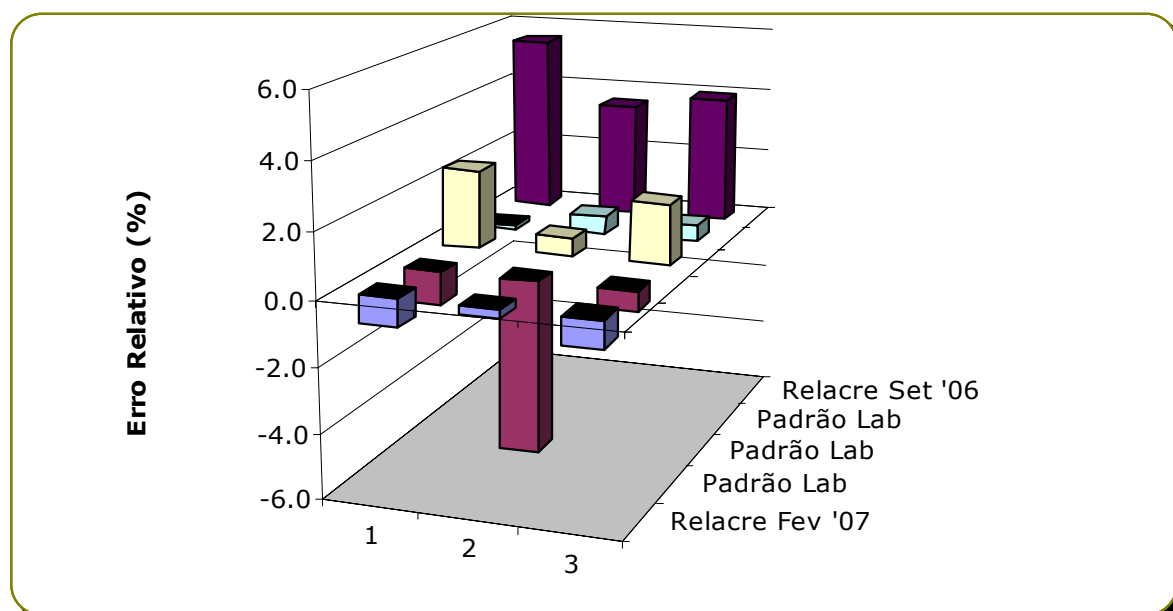


Figura VII. 121 – Percentagem do erro em função de MRC e padrões preparados no laboratório

### Factor de desempenho – z-score

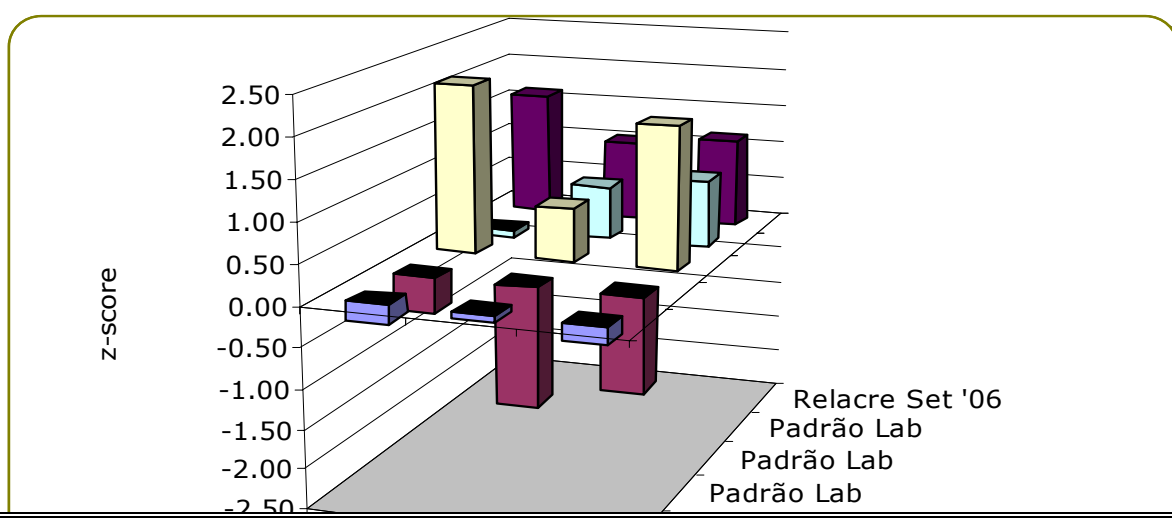


Figura VII. 122 – z-score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório

**Teste de hipóteses – Teste *t***Tabela VII. 183 – Teste *t* para o MRC utilizado e para padrões preparados no Laboratório

Elemento Na	x 1	x 2	x 3	média	S <sub>x lab</sub>	X <sub>ref</sub>	t <sub>calculado</sub>	DECISÃO ( t <sub>0.05, n-2</sub> = 4.303)
Padrão preparado no Lab	1.93	1.94	1.97	1.95	0.02	1.90	3.75	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.92	1.89	1.93	1.92	0.02	1.90	1.18	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.95	1.94	1.91	1.93	0.02	1.90	3.15	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	1.99	1.97	2.03	2.00	0.03	2.00	-0.15	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	2.00	2.03	2.01	2.01	0.02	2.00	1.18	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	2.01	2.00	2.02	2.01	0.01	2.00	1.50	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC – RELACRE Fev '07	0.804	0.804	0.801	0.803	0.030	0.810	-0.39	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.803	0.818	0.803	0.808	0.030	0.810	-0.13	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.804	0.802	0.804	0.803	0.030	0.810	-0.38	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC - RELACRE Setembro'06	0.302	0.312	0.304	0.306	0.010	0.290	2.78	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.305	0.299	0.297	0.300	0.010	0.290	1.78	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.305	0.299	0.301	0.302	0.010	0.290	1.99	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

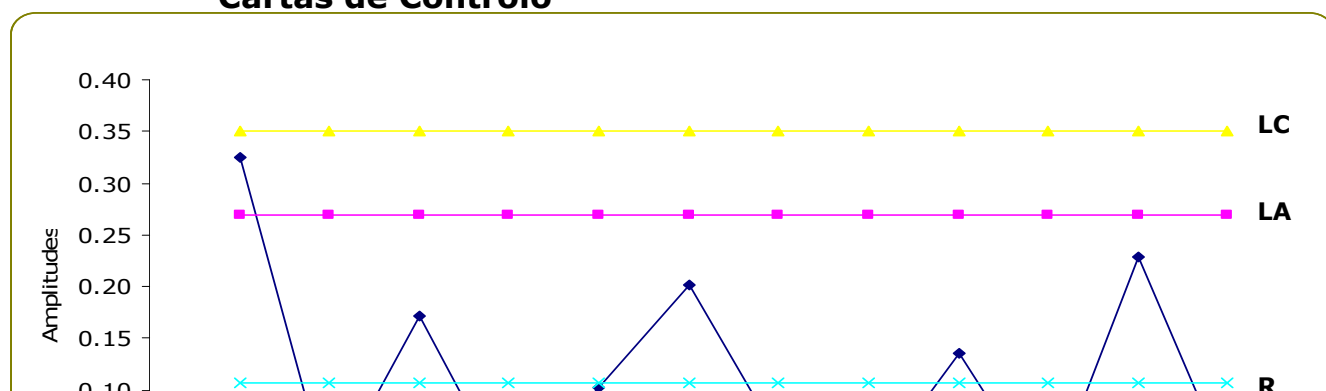
**Cartas de Controlo**

Figura VII. 123 – Carta de controlo de amplitudes

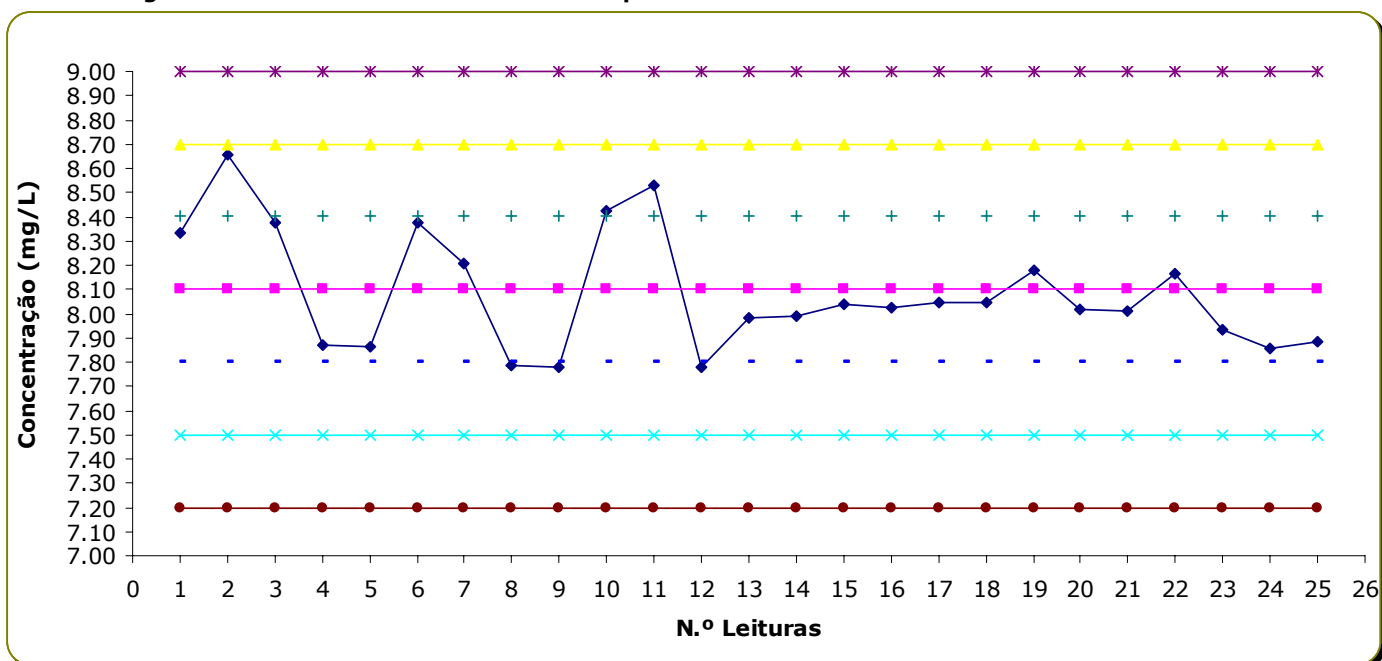
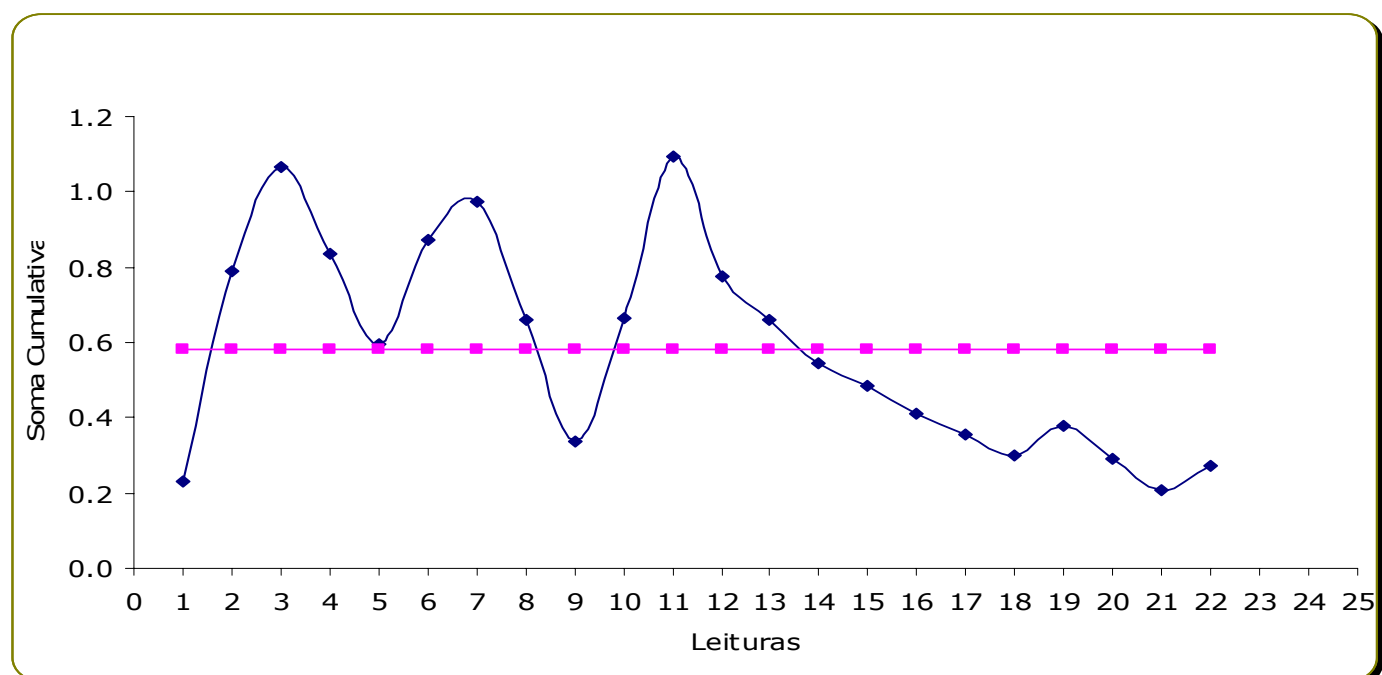


Figura VII. 124 – Carta de controlo de médias ou indivíduos



**Figura VII. 125 – Carta de somas cumulativas**

## **ANEXO VIII**

### **Validação para a quantificação de POTÁSSIO em águas**

VALIDAÇÃO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE POTÁSSIO EM ÁGUAS

Validação Indirecta

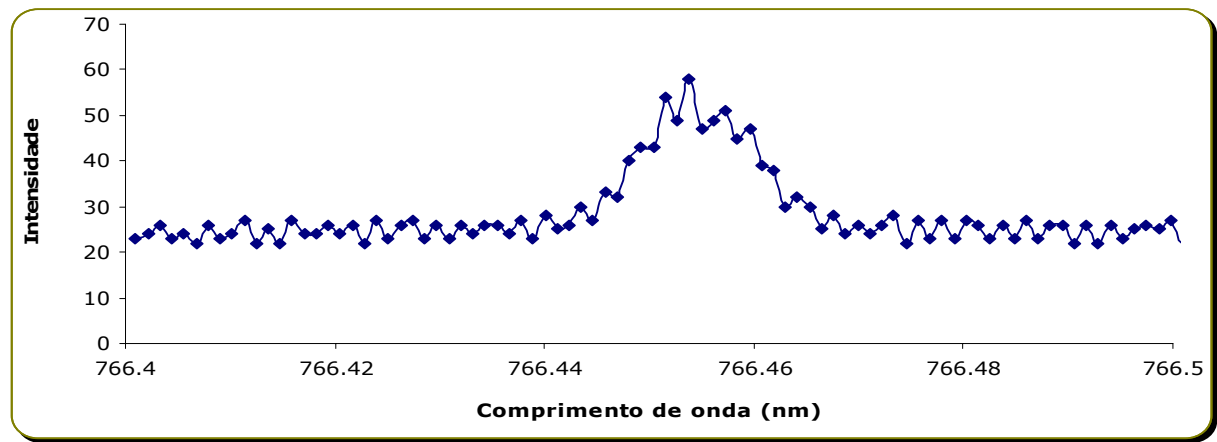


Figura VIII.126– Autosearch referente ao Potássio ( $\lambda = 766.490\text{nm}$ )

Tabela VIII.184 – Intensidade do sinal em função da concentração

Concentração (mg/L)	Intensidade 1	Intensidade 2	Intensidade 3	Media Intensidade	Desvio padrão	Intervalo de Confiança
0.000	1.60	1.57	1.55	1.57	2.67E-02	6.62E-02
0.200	1.94	1.74	1.76	1.81	1.09E-01	2.70E-01
0.400	1.96	1.92	1.94	1.94	2.34E-02	5.82E-02
0.600	2.16	2.11	2.13	2.13	2.51E-02	6.23E-02
0.800	2.35	2.28	2.31	2.31	3.65E-02	9.05E-02
1.00	2.52	2.52	2.51	2.52	7.37E-03	1.83E-02
1.20	2.67	2.69	2.67	2.68	1.21E-02	3.01E-02
1.40	2.85	2.89	2.88	2.87	2.08E-02	5.17E-02
1.60	3.05	3.05	3.12	3.08	4.22E-02	1.05E-01
2.00	3.43	3.42	3.43	3.43	5.92E-03	1.47E-02

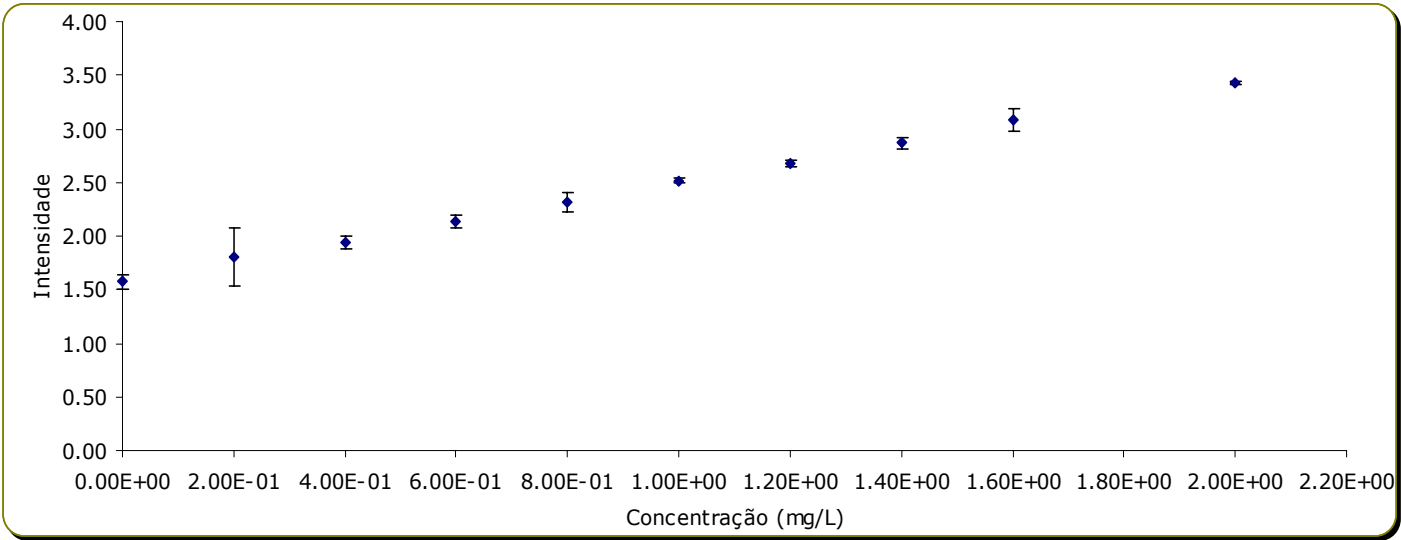


Figura VIII.127 – Intensidade vs. concentração e respectivo intervalo de confiança

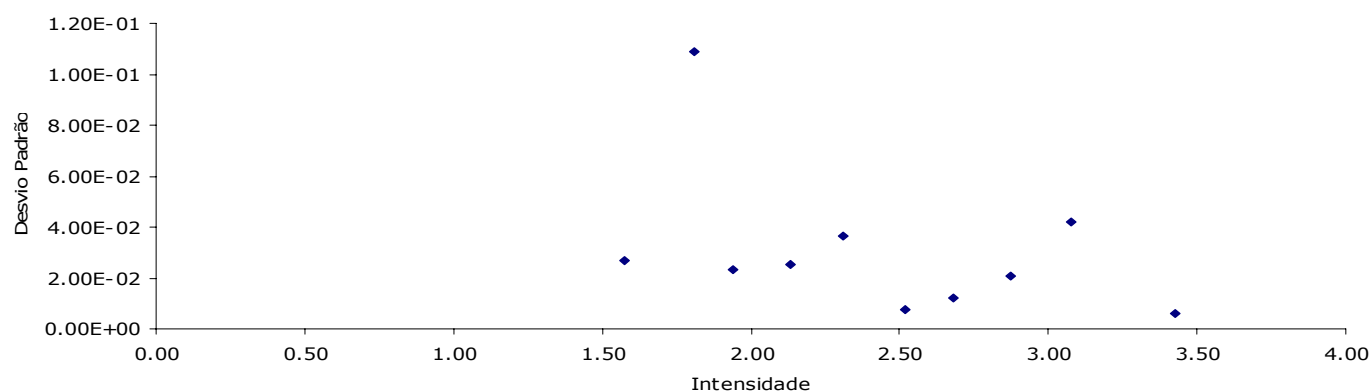


Figura VIII.128 – Desvio padrão em função da intensidade

## Recta de Calibração

Tabela VIII.185 – Teste de hipóteses (Teste t)

Concentração (mg/L)	Intensidade	$y_i - y_{\text{estimado}}$	Desvio Padrão	$t_{\text{calculado}}$	DECISÃO
0.000	1.57	1.32E-02	1.79E-02	1.3	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.200	1.74	-3.68E-03	1.79E-02	-0.4	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.400	1.92	-1.30E-02	2.16E-02	-1.0	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.600	2.11	-7.09E-03	1.92E-02	-0.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
0.800	2.28	-2.93E-02	2.51E-02	-2.0	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.00	2.52	2.80E-02	3.01E-02	1.6	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.20	2.69	1.11E-02	2.20E-02	0.9	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.40	2.89	1.85E-02	3.40E-02	0.9	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
1.60	3.05	-4.50E-03	3.92E-02	-0.2	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto
2.00	3.42	-1.32E-02	4.80E-02	-0.5	O ponto pertence à recta e considera-se que a gama é linear até este ponto

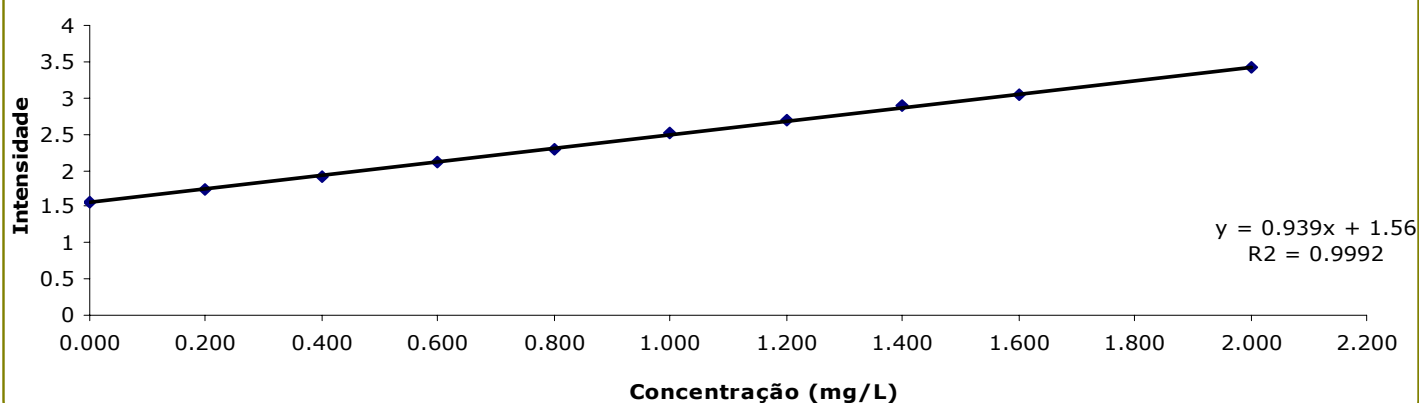


Figura VIII.129 – Recta de calibração



Tabela VIII.186. Parâmetros da recta de calibração

Declive	$0.939 \pm 0.008$
Ordenada na Origem	$1.56 \pm 0.01$
Coefficiente de Correlação	0.99958
Sensibilidade	0.939 (mg/L)

$s_y/x =$	6.51E-03
$s_m =$	3.39E-03
$s_b =$	3.73E-03

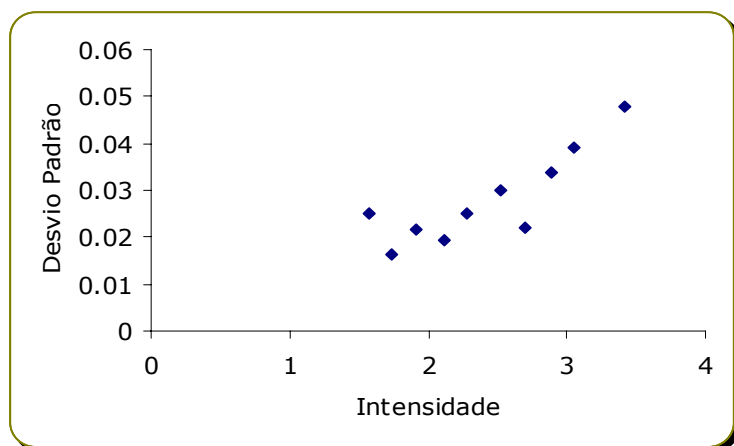


Figura VIII.130– Intensidade vs. desvio padrão

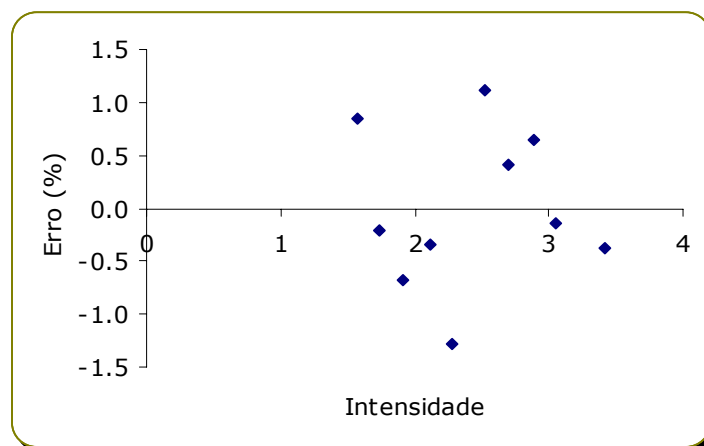


Figura VIII.131– Intensidade vs erro

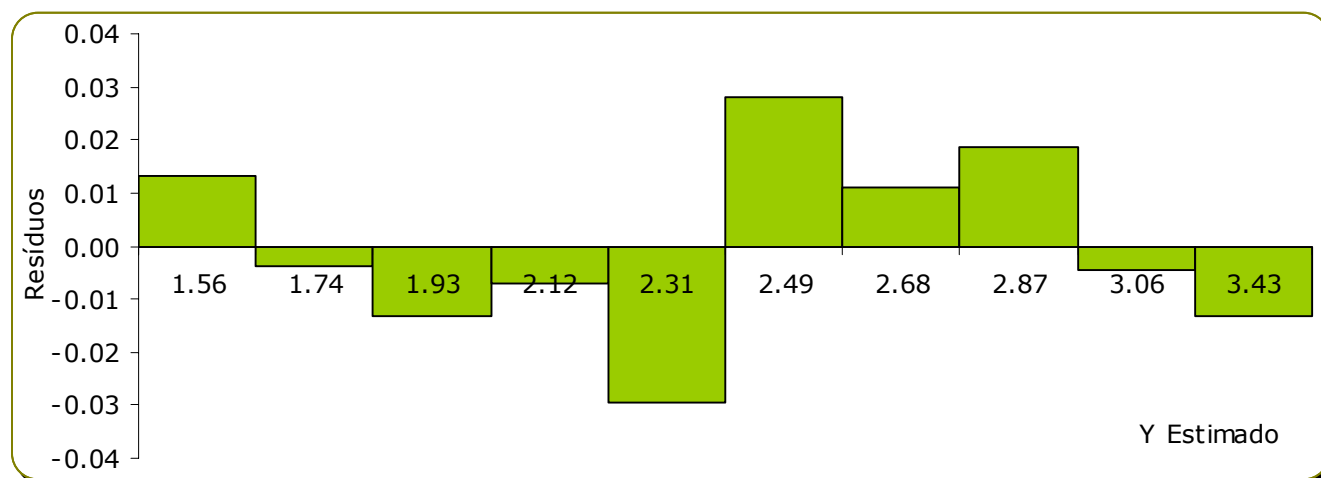


Figura VIII.132 – Gráfico de resíduos

### Coefficiente de variação do método (CV m)

$S_{\text{método}}$	6.94E-03
$CV_m =$	0.75 %

## Correlação

Para estudar a correlação entre os valores, aplica-se o teste t.

$$t = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

$$t_{\text{calculado}} = 98.0$$

## Coeficiente de qualidade de calibração (CQC)

$$CQC = \sqrt{\frac{\sum_i^n \left( \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{y_i} \right)}{n-1}} * 100$$

$$CQC = 0.7 \%$$

## Gama de trabalho

Tabela VIII.187 – Intensidade do sinal do primeiro e último padrão

j (Leituras)	$y_{1,j}$	$y_{2,j}$
1	1.49	3.63
2	1.49	3.52
3	1.55	3.54
4	1.53	3.57
5	1.51	3.57
6	1.52	3.55
7	1.51	3.50
8	1.55	3.58
9	1.53	3.59
10	1.53	3.58
$y$ , Média	1.52	3.56
$S^2_1$ e $S^2_2$	5.62E-04	1.31E-03
<b>PG</b>	2.33	< 5.35

## Limite de detecção (LDM) e limite de quantificação (LQM)

Tabela VIII.188 – Leituras efectuadas ao P1 (padrão mais baixo)

Leitura P1	Concentração (mg/L)	
1	-5.30E-03	
2	-1.03E-02	
3	5.84E-02	
4	3.60E-02	
5	1.77E-02	
6	1.93E-02	
7	1.11E-02	
8	5.72E-02	
9	3.42E-02	
10	3.66E-02	
<b>Média (X<sub>0</sub>)</b>	2.55E-02	
<b>Desvio p. (S<sub>0</sub>)</b>	2.34E-02	

**LDM = X<sub>0</sub> + 3.3 S<sub>0</sub>**  
LDM = 0.100 mg/L

**LQM = X<sub>0</sub> + 10 S<sub>0</sub>**  
LQM = 0.260 mg/L

LDM = ( 3.3 S<sub>y/x</sub> ) / b  
LDM = 0.023 mg/L

LQM = ( 10 S<sub>y/x</sub> ) / b  
LQM = 0.070 mg/L

### Precisão

Tabela VIII.189 – Concentração do MRC da RELACRE de Fevereiro 07 e respectiva ordem para o Potássio

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.54	10	1.49
2	1.53	1	1.50
3	1.50	4	1.52
4	1.58	7	1.52
5	1.54	5	1.53
6	1.55	3	1.54
7	1.56	8	1.54
8	1.52	6	1.55
9	1.52	9	1.56
10	1.49	2	1.58

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.58 - 1.53}{0.027} = 1.72$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.49 - 1.53}{0.027} = -1.57$$

Média	1.53	
Desv P.(Sri)	0.027	
G p	1.72	< 2.29
G1	-1.57	< 2.29

Tabela VIII.190 – Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.49	1.50	1.56	1.58
Media excluindo os 2 valores	1.54		1.52	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.019		0.021	
<b>G</b>	<b>0.724 &gt; 0.168</b>		<b>0.774 &gt; 0.168</b>	

Tabela VIII.191 – Concentração do padrão P3 e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	0.422	5	0.332
2	0.410	4	0.364
3	0.461	10	0.406
4	0.364	2	0.410
5	0.426	6	0.422
6	0.445	9	0.426
7	0.441	7	0.441
8	0.332	1	0.442
9	0.406	3	0.445
10	0.442	8	0.461

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{0.461 - 0.415}{0.040} = 1.16$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{0.332 - 0.415}{0.040} = -2.08$$

Média	0.415	
Desv		
P.(Sri)	0.040	
G p	1.16	< 2.29
G1	-2.08	< 2.29

Tabela VIII.192 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	0.332	0.364	0.445	0.461
Media excluindo os 2 valores	0.432		0.405	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.019		0.039	
<b>G</b>	<b>0.474 &gt; 0.168</b>		<b>0.972 &gt; 0.168</b>	

Tabela VIII.193 – Concentração do padrão intermédio e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.84	8	1.77
2	1.80	3	1.80
3	1.81	4	1.80
4	1.86	10	1.81
5	1.77	1	1.82
6	1.84	7	1.84
7	1.80	2	1.84
8	1.86	9	1.84
9	1.82	5	1.86
10	1.84	6	1.86

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.86 - 1.82}{0.029} = 1.36$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.77 - 1.82}{0.029} = -1.87$$

Média	1.82	
Desv		
P.(Sri)	0.029	
G p	1.36	< 2.29
G1	-1.87	< 2.29

Tabela VIII.194 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.77	1.80	1.86	1.86
Media excluindo os 2 valores	1.83		1.82	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.021		0.025	
<b>G</b>	<b>0.745 &gt; 0.168</b>		<b>0.873 &gt; 0.168</b>	

Tabela VIII.195 – Concentração do padrão mais alto e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	2.11	10	1.98
2	2.00	2	2.00
3	2.02	3	2.02
4	2.05	5	2.03
5	2.05	6	2.05
6	2.03	4	2.05
7	1.98	1	2.05
8	2.06	8	2.06
9	2.07	9	2.07
10	2.05	7	2.11

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{2.11 - 2.04}{0.036} = 1.88$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.98 - 2.04}{0.036} = -1.60$$

Média	2.04	
Desv P.(Sri)	0.036	
G p	1.88	< 2.29
G1	-1.60	< 2.29

Tabela VIII.196 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.98	2.00	2.07	2.11
Media excluindo os 2 valores	2.05		2.03	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.028		0.028	
<b>G</b>	<b>0.772 &gt; 0.168</b>		<b>0.766 &gt; 0.168</b>	

Tabela VIII.197 – Concentração do padrão intermédio e respectiva ordem

Leitura	Concentração (mg/L)	ordem	Concentrações ordenadas
1	1.65	6	1.58
2	1.58	1	1.61
3	1.62	3	1.62
4	1.68	10	1.63
5	1.67	9	1.65
6	1.61	2	1.65
7	1.63	4	1.67
8	1.65	5	1.67
9	1.67	7	1.67
10	1.67	8	1.68

$$G_p = \frac{X_p - \bar{X}}{s} = \frac{1.68 - 1.64}{0.032} = 1.13$$

$$G_1 = \frac{X_1 - \bar{X}}{s} = \frac{1.58 - 1.64}{0.032} = -1.84$$

Média	1.64	
Desv P.(Sri)	0.032	
G p	1.13	< 2.29
G1	-1.84	< 2.29

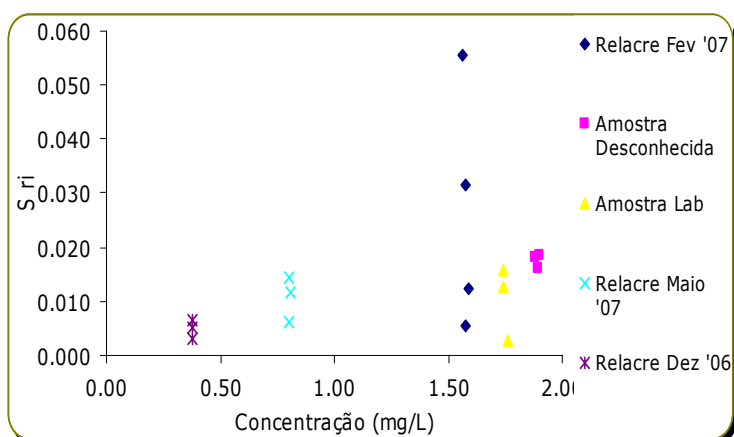
Tabela VIII.198 - Teste G para valores anómalos

	2 menores		2 Maiores	
	1.58	1.61	1.67	1.68
Media excluindo os 2 valores	1.65		1.63	
Desvio Padrão excluindo os 2 valores	0.021		0.030	
<b>G</b>	<b>0.666</b> > 0.168		<b>0.954</b> > 0.168	

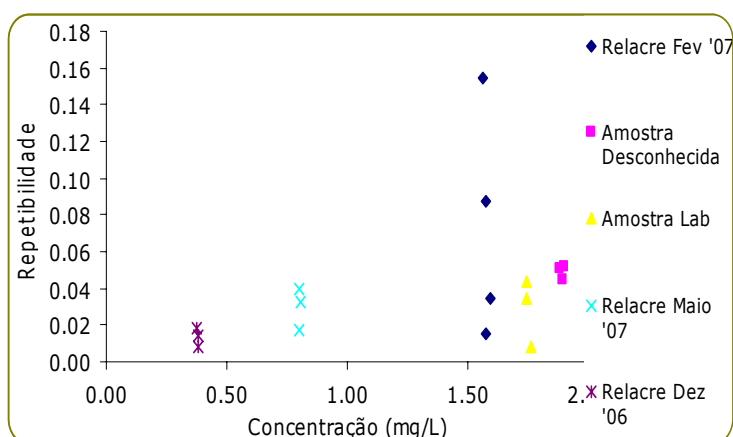
## Repetibilidade

**Tabela VIII.199 – Limite de repetibilidade e coeficiente de variação de repetibilidade**

Elemento K	x 1 (mg/L)	x 2 (mg/L)	x 3 (mg/L)	Média (mg/L)	S <sub>ri</sub>	r	x <sub>2</sub> - x <sub>1</sub>	x <sub>3</sub> - x <sub>2</sub>	CV <sub>r</sub>
MRC - RELACR E Dez '06	0.373	0.383	0.370	0.375	0.007	0.02	0.01	0.01	1.8
	0.381	0.383	0.373	0.379	0.005	0.01	0.00	0.01	1.4
	0.378	0.378	0.383	0.380	0.003	0.01	0.00	0.01	0.8
Amostra desconh ecida	1.89	1.91	1.88	1.89	0.016	0.04	0.02	0.03	0.8
	1.91	1.91	1.88	1.90	0.019	0.05	0.00	0.03	1.0
	1.90	1.87	1.87	1.88	0.018	0.05	-0.03	0.01	1.0
Padrão prepara do no Lab	1.74	1.73	1.76	1.74	0.013	0.03	-0.01	0.02	0.7
	1.76	1.76	1.76	1.76	0.003	0.01	0.00	0.00	0.2
	1.73	1.76	1.73	1.74	0.016	0.04	0.03	0.03	0.9
MRC - RELACR E Maio '07	0.800	0.818	0.797	0.805	0.012	0.03	0.02	0.02	1.5
	0.798	0.799	0.809	0.802	0.006	0.02	0.00	0.01	0.8
	0.799	0.785	0.814	0.799	0.014	0.04	-0.01	0.03	1.8
MRC - RELACRE Fev '07	1.58	1.50	1.61	1.56	0.055	0.15	-0.08	0.11	3.6
	1.54	1.61	1.57	1.57	0.032	0.09	0.06	0.04	2.0
	1.59	1.61	1.58	1.59	0.012	0.03	0.02	0.02	0.8
	1.57	1.58	1.58	1.58	0.006	0.02	0.01	0.01	0.4



**Figura VIII.133 - Desvio padrão da repetibilidade**



**Figura VIII.134 - Limite de repetibilidade**

## Precisão Intermédia

**Tabela VIII.200 - Precisão intermédia P9 variando os dias de análise**

	$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (mg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P9	1.99	2.11	1.32E-02
	2.02	2.00	5.29E-04
	1.97	2.02	2.02E-03
	2.02	2.05	5.76E-04
	2.02	2.05	9.61E-04
	1.98	2.03	1.94E-03
	1.99	1.98	8.10E-05
	2.04	2.06	3.61E-04
	1.98	2.07	7.06E-03
	2.04	2.05	2.25E-04
Soma			2.70E-02
$S_i(T)$	<b>0.367</b>		
$R_z$	<b>1.03</b>		

**Tabela VIII.201 – Precisão intermédia P8 variando os dias de análise**

	$X_1$ (mg/L)	$X_2$ (mg/L)	$(x_1 - x_2)^2$
Padrão P8	1.63	1.65	5.29E-04
	1.70	1.58	1.37E-02
	1.61	1.62	9.00E-06
	1.68	1.68	4.00E-06
	1.72	1.67	2.81E-03
	1.70	1.61	9.60E-03
	1.69	1.63	2.70E-03
	1.67	1.65	5.76E-04
	1.63	1.67	1.30E-03
	1.64	1.67	9.61E-04
Soma			3.22E-02
$S_i(T)$	<b>0.401</b>		
$R_z$	<b>1.12</b>		

## Recuperação

**Tabela VIII.202 – Percentagem de recuperação de uma amostra desconhecida de água natural**

	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/L)	Concentração (mg/L)
Amostra Água	0.204	0.209	0.176
Amostra Água com spike	0.953	0.963	0.940
<b>% Recuperação</b>	<b>82.5</b>	<b>83.0</b>	<b>84.1</b>



## Validação Directa

### Erro relativo

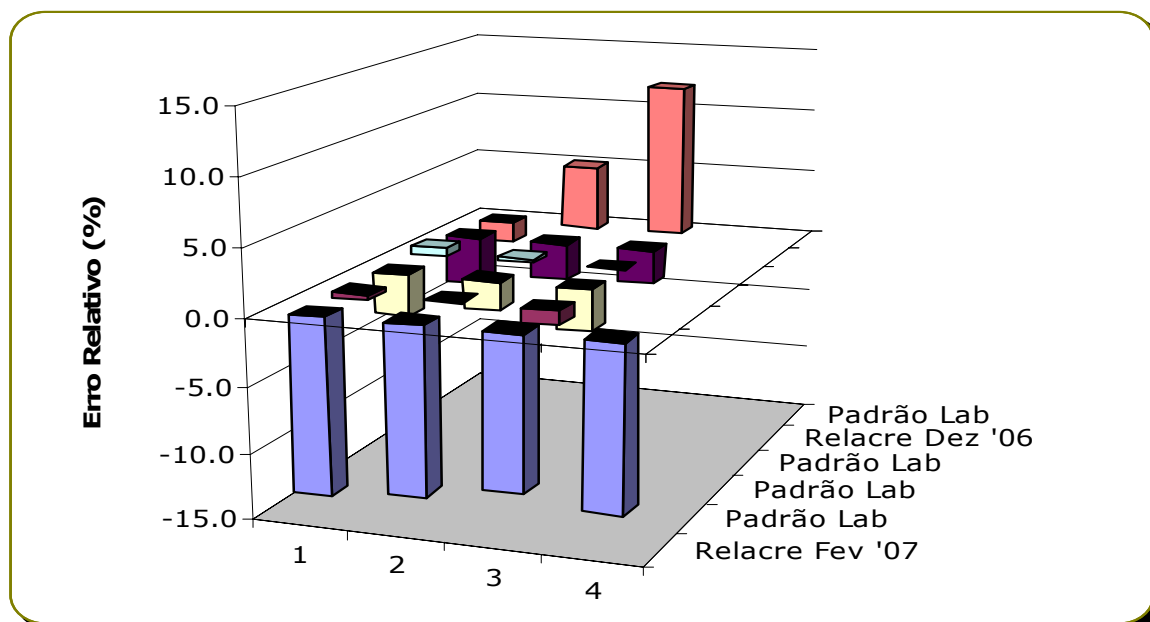


Figura VIII.135 – Percentagem do erro em função de MRC e de padrões preparados no laboratório

### Factor de desempenho – z-score

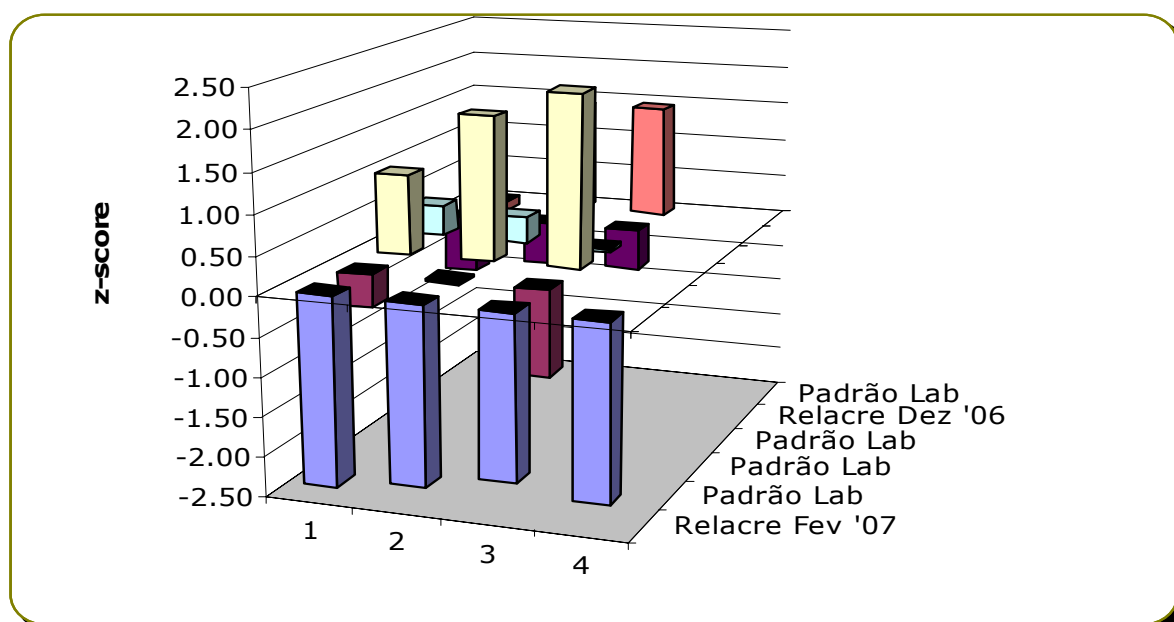


Figura VIII.136 – z-score para diferentes MRC e padrões preparados no laboratório

**Teste de hipóteses – Teste *t*****Tabela VIII.203 – Teste *t* para o MRC e para padrões preparados no Laboratório**

<b>Elemento K</b>	<b>x 1 (mg/L)</b>	<b>x 2 (mg/L)</b>	<b>x 3 (mg/L)</b>	<b>Média (mg/L)</b>	<b>S<sub>x lab</sub></b>	<b>X<sub>ref</sub></b>	<b>t calculado</b>	<b>DECISÃO ( t<sub>0.05, n-2</sub> = 4.303)</b>
Padrão preparado no Lab	1.89	1.91	1.88	1.89	0.02	1.9	-0.72	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.91	1.91	1.88	1.90	0.02	1.9	-0.06	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.90	1.87	1.87	1.88	0.02	1.9	-1.88	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	1.63	1.70	1.61	1.65	0.05	1.6	1.79	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.68	1.72	1.64	1.68	0.04	1.6	3.19	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.69	1.67	1.63	1.66	0.03	1.6	3.81	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC – RELACRE Fev '07	1.58	1.50	1.61	1.56	0.10	1.8	-4.15	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.54	1.61	1.57	1.57	0.10	1.8	-3.93	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.59	1.61	1.58	1.59	0.10	1.8	-3.61	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	1.57	1.58	1.58	1.58	0.10	1.8	-3.85	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	0.800	0.818	0.797	0.805	0.01	0.8	0.71	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.798	0.799	0.809	0.802	0.01	0.8	0.59	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.799	0.785	0.814	0.799	0.01	0.8	-0.07	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
MRC - RELACRE Dez'06	0.373	0.383	0.370	0.375	0.02	0.39	-1.26	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.381	0.383	0.373	0.379	0.02	0.39	-0.95	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.378	0.378	0.383	0.380	0.02	0.39	-0.90	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
Padrão preparado no Lab	0.422	0.426	0.332	0.394	0.05	0.4	-0.21	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.441	0.445	0.406	0.431	0.02	0.4	2.44	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos
	0.410	0.461	0.442	0.437	0.03	0.4	2.53	Não ficou estatisticamente provado que existem erros sistemáticos

### Cartas de controlo

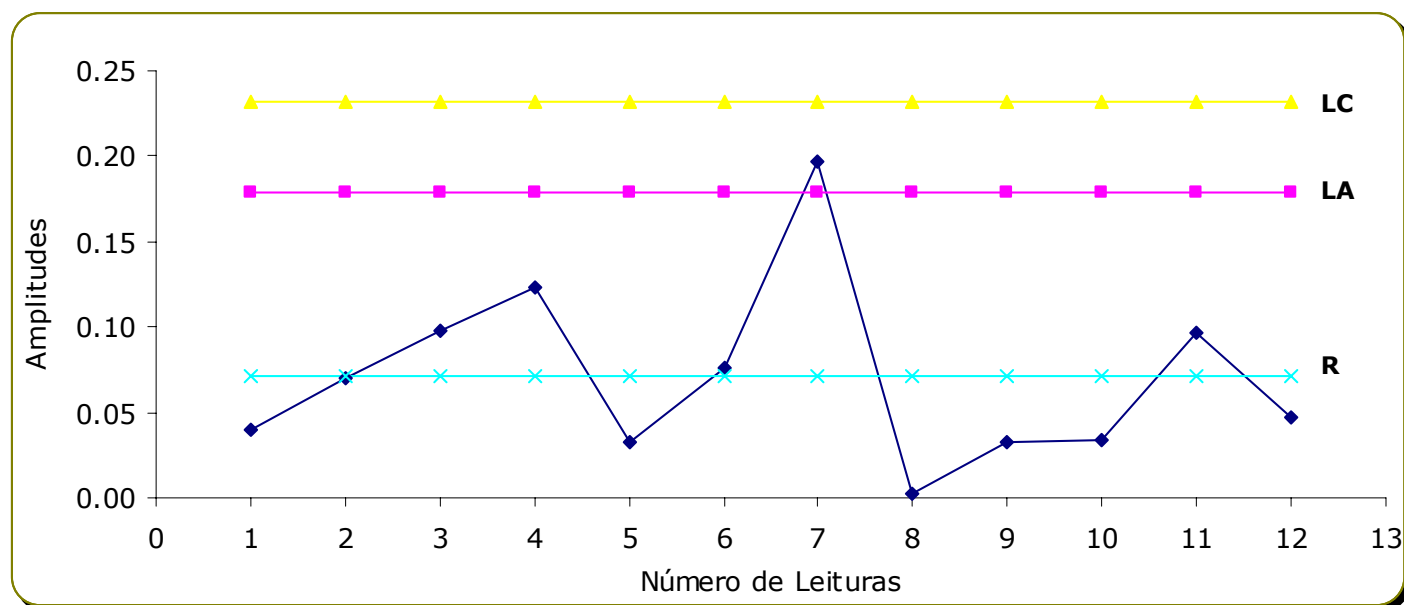


Figura VIII.137 – Carta de controlo de amplitudes

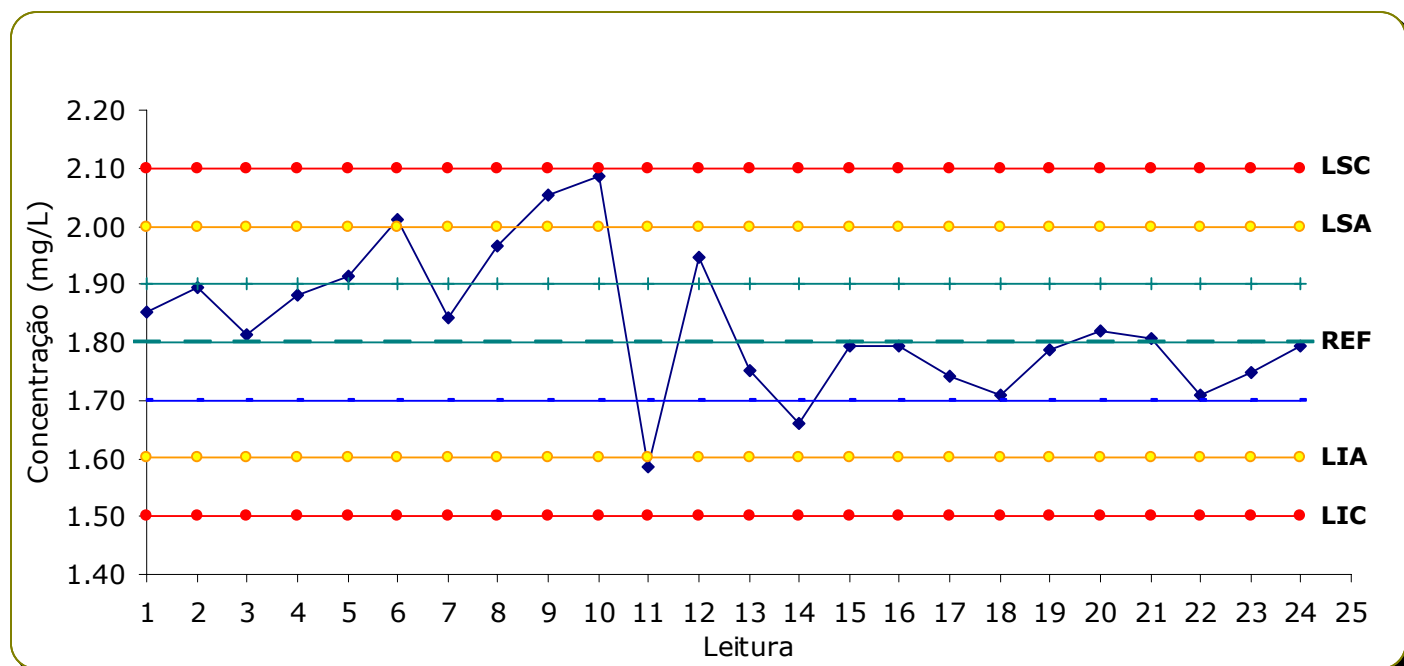
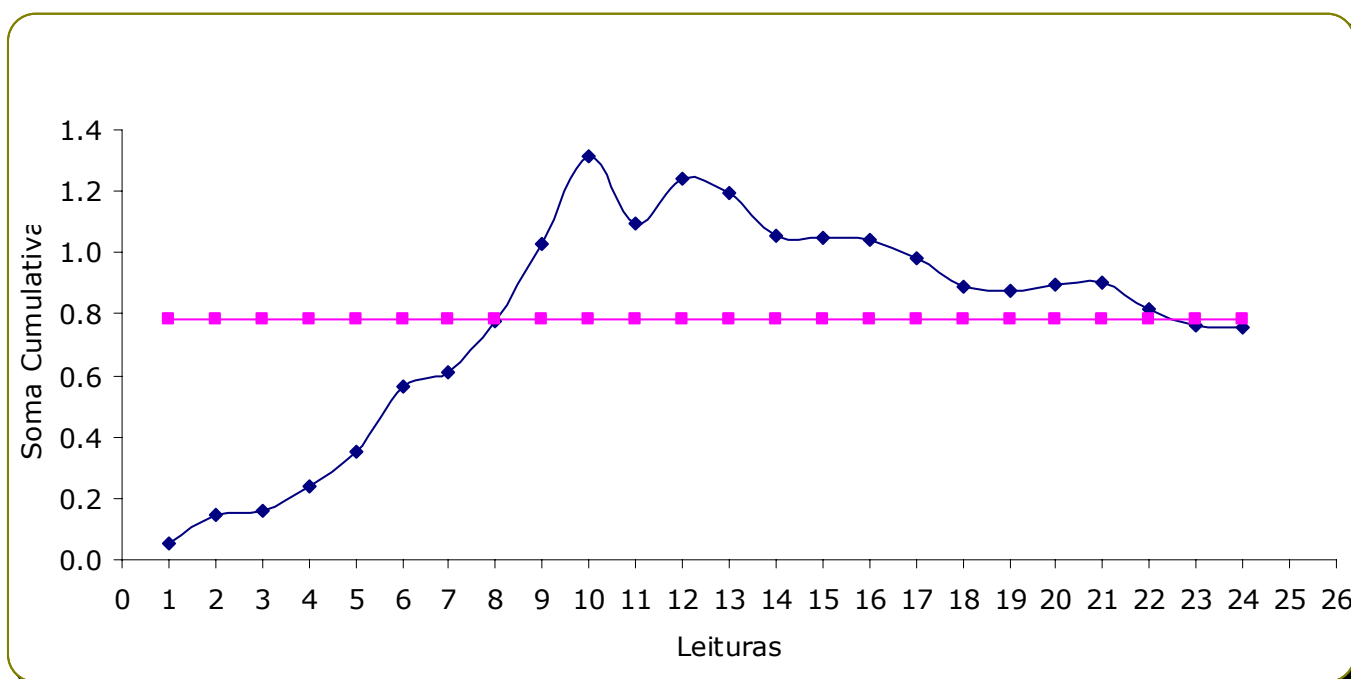


Figura VIII.138 – Carta de controlo de médias ou indivíduos

**Figura VIII.139 – Carta de somas cumulativas**

